

moniakgas gesättigt, oder wenn Nickelbromür in der Wärme in kausischem Ammoniak gelöst wird. Es ist ein blassviolettes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser mit blauer Farbe löst. *Fe.*

Nickelchlorür. Nickelchlorid. Dieser Körper ist Ni Cl . Die trockene Verbindung entsteht, wenn pulveriges oder schwammiges Nickel in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt wird; die Vereinigung erfolgt hier unter Wärme- und Lichtentwicklung. Die wasserfreie Verbindung lässt sich auch erhalten beim Erhitzen des wasserhaltigen Chlorürs bei Abschluss der Luft. Das aus Chlor und Nickelmetall dargestellte Chlorür ist eine aus glänzenden Krystallschuppen bestehende Masse, die dem Musivgold (Zinnsulfid) ganz ähnlich und, wie diese, fettartig anzufühlen ist. Das durch Trocknen des wasserhaltigen Salzes erhaltene Chlorür ist gelb, unkrystallinisch, wird aber durch Sublimation dem ersten ähnlich. Das Chlorür lässt sich bei Abschluss der Luft durch anhaltendes Glühen vollständig in goldglänzenden Flitterchen sublimiren; bei Zutritt der Luft erhitzt, zerlegt sich ein Theil unter Aufnahme von Sauerstoff; es bildet sich zugleich Nickeloxydul und etwas Chlor wird frei. Durch Wasserstoff wird das Chlornickel leicht reducirt.

Das gelbe Chlornickel wird an der Luft durch Anziehung von Wasser grün, indem sich wasserhaltiges Chlorür bildet. Man stellt diese Verbindung dar durch Auflösen von Nickelmetall oder Nickeloxydul in Salzsäure; das Salz ist $\text{Ni Cl} + 9\text{HO}$; es krystallisirt in smaragdgrünen Krystallen, die an trockener Luft verwittern, an feuchter dagegen zerfließen, sich in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Thln. kaltem Wasser, schwierig in Weingeist lösen. Das wasserhaltige Chlornickel löst sich viel leichter in Wasser und wird kräftiger durch Kalilauge zersetzt, als das sublimirte wasserfreie.

Wird wässriges Nickelchlorür mit Nickeloxydulhydrat digerirt, so bildet sich schwer lösliches basisches Nickelchlorür, welches geröthetes Lackmuspapier blau färbt.

Nickelchlorür-Ammoniak. Nickelchlorür verbindet sich mit 3 Aeq. Ammoniak, zu $\text{Ni Cl} + 3\text{NH}_3$. Diese Verbindung entsteht durch Sättigung des trockenen Nickelchlorürs mit Ammoniakgas und wird hierbei als ein voluminöses, weißes, wasserfreies Pulver mit einem schwachen Stich in's Violette erhalten. Derselbe Körper bildet sich, wenn Nickelchlorür in wässrigem Ammoniak in der Wärme gelöst wird; das Chlornickel-Ammoniak krystallisirt aus der blauen Lösung in gleichfarbigen Octaëdern, deren Farbe in's Violette geht; durch Fällen der wässrigen Lösung mit Weingeist wird es als hellblaues Pulver erhalten. Diese Verbindung verliert an der Luft Ammoniak und wird gelb; beim Erhitzen bleibt metallisches Nickel mit etwas Chlornickel zurück; sie löst sich in Wasser, die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

Nickelchlorür-Ammoniak mit salpetersaurem Nickeloxydulammoniak. Diese Verbindung, von der Zusammensetzung $(\text{Ni Cl} . 3\text{NH}_3) + 6(\text{Ni O} . \text{NO}_5 . 2\text{NH}_3 + \text{HO}) + 10\text{HO}$, krystallisirt in azurblauen Octaëdern; die Krystalle werden an der Luft feucht und riechen schwach nach Ammoniak, zersetzen sich beim Auflösen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Nickeloxydulhydrat, beim Kochen ist die Zersetzung vollständiger; als-

dann entweicht auch Ammoniak; in einer Glasröhre erhitzt, entweicht zuerst Wasser und Ammoniak, dann plötzlich Untersalpetersäure mit einem Stofs (Schwarz ¹⁾).

Nickelchlorür-Chlorammonium. Beim Vermischen von gelöstem Nickelchlorür mit Salmiaklösung erhält man durch Verdampfen grüne Krystalle, die neben Nickelchlorür Salmiak enthalten, aber keine ganz constante Zusammensetzung zeigen.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NiCl} + 12\text{H}_2\text{O}$ wird erhalten, wenn 2 Theile Salzsäure mit Nickeloxydul und 1 Theil derselben Säure mit Ammoniak gesättigt, und beide Lösungen dann gemischt werden; wird darauf die Lösung langsam verdunstet, so krystallisiren nach einigen Tagen grofse, grüne, prismatische Krystalle des 1 und 1axigen Systems. Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt schon in feuchter Luft.

Nickelchlorid verbindet sich weiter noch mit Goldchlorid zu einer in rhombischen Prismen krystallisirenden Verbindung, deren Zusammensetzung $\text{NiCl} + \text{Au}_2\text{Cl}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ ist. Eine ähnliche Verbindung entsteht mit Platinchlorid, $\text{NiCl} + \text{PtCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, sie krystallisirt in grünlichgelben, sechsseitigen Prismen; eine Verbindung von Nickelchlorid mit Quecksilberchlorid, $\text{NiCl} + 5\text{HgCl} + 8\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in apfelgrünen Tetraëdern.

Fe.

Nickelcyanür. Nickelcyanid. Einfach-Cyannickel. Dieses Cyanür ist dem Oxydul analog: NiCy . Es wird erhalten durch Fällen von essigsaurem Nickeloxydul mit Cyanwasserstoff, oder von schwefelsaurem und salpetersaurem Nickeloxydul durch reines Cyankalium. Der apfelgrüne Niederschlag ist nach dem Austrocknen bei $+100^\circ$ lauchgrün und zeigt einen muschligen Bruch; das Cyanür enthält noch Wasser; es ist $2\text{NiCy} + 3\text{H}_2\text{O}$; das Wasser entweicht erst bei 180° bis 200° ; das wasserfreie Cyanür ist gelbbraun; bei stärkerem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen zeigt sich eine plötzliche Feuererscheinung, Stickgas und Cyangas entwickeln sich, und Nickel, gemengt mit Kohle, vielleicht auch Kohlennickel, bleibt zurück. Das wasserhaltige Nickelcyanür ist so gut wie unlöslich in Wasser, es löst sich in reinem und in kohlensaurem Ammoniak, in der Wärme auch in schwefelsaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, schwierig in Chlorammonium. Es ist leicht löslich in den Cyanüren der Alkalimetalle, die Lösungen sind gelb; durch stärkere Säuren werden sie unter Entwicklung von Blausäure und Cyanalkalimetall und Fällen von Cyannickel zersetzt; durch Krystallisiren erhält man Verbindungen, welche auf 1 Aeq. NiCy 1 Aeq. M_2Cy enthalten.

Ammoniumnickelcyanür. Cyannickel löst sich in Cyanammonium auf, die gelbe Lösung zersetzt sich auch wieder beim langsamen Verdunsten gröfstentheils unter Abscheidung von Cyannickel; gleichzeitig bilden sich gelbe Nadeln von Ammoniumnickelcyanür.

Baryumnickelcyanür: $\text{BaCy} \cdot \text{NiCy}$. Die Verbindung krystallisirt in gelben, durchsichtigen Krystallen, verliert beim Erwärmen 3 Aequivalente Krystallwasser; ein weiterer Theil des Wassers scheint erst bei der Zersetzung des Salzes zu entweichen.

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, März, S. 272, und Journ. für prakt. Chemie LI, S. 319; die Darstellungsmethode der Verbindung ist dort nicht angeführt,

Kaliumnickelcyanür: $\text{KCy} \cdot \text{NiCy} + \text{H}_2\text{O}$. Nickelsalze werden durch Zusatz von Cyankalium gefällt, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder auf. Zur Darstellung des reinen Salzes wird das frisch gefällte Cyannickel durch Schütteln in Cyankalium gelöst, die gesättigte Lösung filtrirt und zum Krystallisiren gebracht. Auch kann diese Verbindung dargestellt werden, indem ein Gemenge von gepulvertem Nickelmetall und Ferrocyankalium in einem bedeckten Tiegel einige Zeit sehr schwach geglüht wird. Die Masse muss dann ausgelaugt, filtrirt und abgedampft werden. Die harzigen gelben Krystalle sind durchsichtige rhombische Säulen; zuweilen bilden sich pomeranzengelbe Krystalle, die nur halb so viel Wasser enthalten als die helleren Krystalle, und daher $2(\text{KCy} \cdot \text{NiCy}) + \text{H}_2\text{O}$ sind. Das krystallisirte Salz verliert das Wasser durch längeres Erhitzen auf 100° ; das wasserfreie Salz ist hellgelb und undurchsichtig; es schmilzt vor der Glühhitze und wird beim Glühen zersetzt in ein Gemenge von Kaliumcyanür und kohlehaltiges Nickel. — Aus der Lösung von Cyannickelkalium fällt verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure Cyannickel, welches erst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure weiter zerlegt wird.

Calciumnickelcyanür: $\text{CaCy} \cdot \text{NiCy}$. Das Salz krystallisirt in dunkelgelben Krystallen; dieselben werden beim Erhitzen fahlgelb, und verlieren dabei 4 Aeq. Wasser; bei fernerm Erhitzen geht noch ein weiterer Antheil Wasser fort, aber erst bei beginnender Zersetzung des Salzes. In der Lösung von Cyannickelcalcium bringen kohlensaure und oxalsaure Alkalien Niederschläge hervor.

Natriumnickelcyanür. $\text{NaCy} \cdot \text{NiCy} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz wird durch Lösen von Cyannickel und Cyannatrium dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in gelben, langen, sechsseitigen Säulen, die ihr Krystallwasser unter 150° verlieren; der gelblichweiße, undurchsichtige Rückstand schmilzt bei stärkerer Hitze; die Natriumverbindung zersetzt sich leichter, als die des Kaliums.

Die Lösungen von Kalium- oder Natriumnickelcyanür geben bei Zusatz einer Bleizuckerlösung nach einigen Tagen ein gelbliches Krystallpulver von Bleinickelcyanür; mit einer Lösung von schwefelsaurem Kadmium weißes Kadmiumnickelcyanür, mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes einen blassrothen Niederschlag von Kobaltnickelcyanür.

Fe.

Nickelerze. Die bekanntesten Nickelreze sind:

Haarkies	=	NiS	
Kupfernichel (Rothnickelkies)	=	NiAs	
Nickelantimon	=	NiSb	
Weißnickelkies	=	NiAs ₂	
Nickelarsenglanz	=	NiS ₂	+ NiAs
Nickelantimonglanz	=	NiS ₂	+ NiSb ₂
Eisennickelkies	=	NiS	+ 2FeS
Nickelhaltiger Magnetkies	=	$n \begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{Ni} \end{matrix} \text{S}$	+ $\begin{matrix} \text{Fe}_2 \\ \text{Ni}_2 \end{matrix} \text{S}_3$
Nickelblüthe	=	$3 \text{NiO} \cdot \text{AsO}_3$	+ $8 \text{H}_2\text{O}$
Kohlensaures Nickeloxydul (Nickel-smaragd)	=	$(\text{NiO} \cdot \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O})$	+ $2 \text{NiO} \cdot \text{HO}$

Hierzu kommen noch der seltene Nickelwismuthglanz und die sehr problematischen Seltenheiten Herrerit und Tombazit. Breit-

haupt's Plakodin = Ni_2As ist, wie neuerlich von Schnabel dargethan wurde, kein Mineral, sondern ein Hüttenproduct (Nickelspeise). Ferner ist bei der Aufzählung der Nickelerze zu berücksichtigen, dass die Kobalterze häufig nickelhaltig vorkommen, wie denn auch gewisse Nickelerze kobalthaltig zu seyn pflegen. So z. B. besteht der krystallisirte Speiskobalt von Riechelsdorf, nach Sartorius, aus 9,17 Kobalt, 14,06 Nickel, 2,24 Eisen, 73,53 Arsenik, 0,94 Schwefel und ist folglich eigentlich mit größerem Rechte = NiAs , als = CoAs zu setzen. Von den oben aufgezählten Erzen sind es besonders Kupfernickel, Weissnickelkies und nickelhaltiger Magnetkies, welche in so großer Menge vorkommen, dass sie zu einem besonderen Bergbau Veranlassung geben. Ein bedeutender Theil des im Handel vorkommenden Nickels wird bei der Zugutemachung nickelhaltiger Kobalterze (aus der sich bei der Smalte-Bereitung bildenden Speise), so wie bei der Verschmelzung anderer nickelhaltiger Erze als Nebenproduct gewonnen. Das kohlen saure Nickeloxdul, welches zuerst in Pennsilvanien aufgefunden wurde, hat man in neuerer Zeit auch in der Gegend von Malaga entdeckt, woselbst es in nicht unbeträchtlicher Menge vorzukommen scheint. — Das Hauptvorkommen der Nickelerze ist auf Gängen im älteren (Ur- und Uebergangs-) Gebirge. Nur Eisennickelkies (s. d.) und nickelhaltiger Magnetkies (s. Magnetkies), so wie kohlen saures Nickeloxdul machen hiervon eine Ausnahme. Erstere beiden finden sich bei Lillehammer in Norwegen als lagerartige Zonen (Fallbänder) im Urgebirge; nickelhaltiger Magnetkies, ohne Begleitung von Eisennickelkies, wird unter gleichen Verhältnissen an noch mehreren anderen Orten Norwegens und Schwedens (wahrscheinlich auch anderer Länder) angetroffen. Das kohlen saure Nickeloxdul kommt mit Chromeisenstein und Serpentin vor. *Th. S.*

Nickelfluorür. Nickelfluorid: NiF_2 bildet sich beim Auflösen von Nickeloxdul in Fluorwasserstoffsäure, und schießt unregelmäßig in grünen Krystallen an. Es ist in Wasser nur mittelst freier Säure löslich. Werden die Krystalle ohne Zusatz freier Säure mit Wasser übergossen, so bildet sich eine unlösliche basische Verbindung, während in der Flüssigkeit freie Säure ist. Das Nickelfluorür verbindet sich mit Ammoniumfluorid oder Kaliumfluorid zu leicht löslichen Doppelsalzen, welche beim Abdampfen in körnigen Krystallen anschiesßen.

Ein Doppelsalz von Nickelfluorür mit Aluminiumfluorid wird erhalten durch Mischen beider Lösungen und Abdampfen der Flüssigkeit; es krystallisirt in langen, apfelgrünen Nadeln, die sich zwar langsam, aber vollständig in Wasser lösen.

Kiesel-Nickelflorür: $3\text{NiF}_2 \cdot 2\text{SiF}_3$ entsteht beim Auflösen von Nickeloxdul oder dessen Hydrat in Kieselflussssäure; die Verbindung krystallisirt aus der Lösung in grünen, sechsseitigen Prismen, mit Krystallwasser. *Fe.*

Nickelglanz s. Nickelarsenglanz.

Nickeljodür. Nickeljodid: NiI_2 . Es bildet sich direct, wenn Joddampf in der Wärme über, durch Reduction mittelst Wasserstoff dargestelltes, pulveriges Nickelmetall geleitet wird; man erhält ein Gemenge von Jodnickel mit metallischem Nickel und Nickeloxdul, aus dem bei Abschluss der Luft das reine Nickeljodür sublimirt. Auch durch Erhitzen von auf nassem Wege dargestelltem, getrocknetem Jodnickel er-

hätt man wasserfreies Nickeljodür. Das sublimirte Jodür bildet eisen-schwarze, metallisch glänzende Schuppen; es wird an der Luft feucht, giebt mit wenig Wasser eine rothbraune, mit größeren Mengen desselben eine grüne Lösung. Gelöstes Jodnickel kann leicht durch Behandlung von Nickeloxydhydrat mit Jodwasserstoff oder durch Zusammenbringen von pulverigen Nickel mit Wasser und Jod erhalten werden. Aus der wässerigen Lösung schiessen beim Abdampfen blaugrüne, an der Luft zerfließende Krystalle an, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen an der Luft verlieren die Krystalle etwas Jod, es sublimirt Jodnickel und Nickeloxydul bleibt zurück. Die wässerige Lösung von Nickeljodür löst noch reichlich Jod auf und färbt sich dadurch braunroth.

Wird eine wässerige Lösung von Jodnickel zur Trockne eingedampft, so bleibt beim Wiederauflösen der trockenen Masse im Wasser ein rothbraunes Pulver zurück; dieses ist ein wasserhaltiges basisches Jodnickel. Es bildet sich auch durch Digestion von Nickeloxydulhydrat mit einer Lösung von Nickeljodür und enthält Jodnickel, Nickeloxydul und Wasser.

Nickeljodür-Ammoniak enthält $\text{NiI} + 3 \text{NH}_3$. Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten ab, entweder als ein hellblaues, schweres Krystallpulver, oder beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung in kleinen, glänzenden, hellbraunen Octaëdern, wenn Jodnickel in der Wärme in Ammoniak gelöst, oder wenn eine concentrirte Lösung von Jodnickel in Wasser mit Ammoniak gesättigt wird.

Das blane Jodnickelammoniak verliert bei 100° etwas Wasser, in höherer Temperatur Ammoniak und wenig Wasser, und es bleibt reines Jodnickel, das zuerst rothbraun ist, bei stärkerem Erhitzen schwärzgrün wird. An der Luft verliert die Verbindung Ammoniak, und wird erst grün, dann braun. In Wasser löst sie sich sehr schwierig, und unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von wenig grünem Oxydulhydrat; auch ist sie wenig löslich in kaustischem Ammoniak; Alkohol fällt aus dieser Lösung einen grünen, ammoniakhaltigen Körper. Nickeljodür absorbirt nur in der Wärme Ammoniakgas, schwillt dabei auf, und giebt eine gelblichweiße Masse, deren Zusammensetzung $\text{NiI} + 2 \text{NH}_3$ ist.

Fe.

Nickelkies s. Kupfernickel.

Nickelkobalt s. Legirungen.

Nickelkupfer
Nickellegirungen } s. Legirungen u. Neusilber.

Nickelmulm s. Nickelocker und Nickelschwärze.

Nickelocker (Nickelmulm z. Th.) nennt man vorzugsweise die erdige, mitunter durch eingemengte fremde Substanzen verunreinigte Nickelblüthe.

Th. S.

Nickeloxyd. Diese Bezeichnung war früher allgemein für die Verbindung NiO gebräuchlich, welche jetzt meistens als Oxydul bezeichnet wird; Berzelius und Rose haben diese Bezeichnung auch noch

beibehalten. Derselbe Name wird aber auch gleichbedeutend mit Nickel-superoxyd genommen, so in L. Gmelin's Handbuch. Fe.

Nickeloxydul, früher als Nickeloxyd bezeichnet. Sein Zeichen ist NiO. Nickel verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in höherer Temperatur läuft es stahlartig an, bei längerem Glühen oxydirt es sich. Es zersetzt nur in der Glühhitze den Wasserdampf langsam, oxydirt sich durch Wasserzersetzung bei Gegenwart von Säuren, auch beim Auflösen in Salpetersäure oder schwefeliger Säure und beim Schmelzen mit salpetersauren Salzen.

Das Nickeloxydul findet sich zuweilen krystallinisch auf Gaarkupfer aus nickelhaltigen Kupfererzen. Um es darzustellen, wird Nickelmetall mit Salpeter geschmolzen, die Masse ausgelaugt und der Rückstand nochmals erhitzt; oder man glüht Nickeloxydulhydrat oder kohlenaures Nickeloxydul.

Das krystallinische Nickeloxydul bildet mikroskopische Krystalle von grauschwarzer Farbe, mit einem Stich in's Röthliche; sie sind undurchsichtig, zeigen metallischen Glanz, haben ein specifisches Gewicht von 6,605 (Genth), lösen sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure und nur langsam in concentrirter Schwefelsäure, besser aber beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Das pulverige Nickeloxydul, aus dem Hydrat oder dem kohlenauren Salz durch Glühen dargestellt, ist ein aschgraues, zuweilen mehr grünliches oder dunkles Pulver, von 6,66 specif. Gewicht (Rammelsberg), welches sich in Säuren leicht auflöst, und um so leichter, je weniger stark es geglüht war; es bildet die Nickeloxydulsalze.

Das Nickeloxydul wird durch Wasserstoff leicht reducirt; das bei niedriger Temperatur reducirte Metall ist pyrophorisch wie das auf gleiche Weise dargestellte Eisen. Das Oxydul wird auch leicht durch Kohlenoxydgas reducirt, weshalb auch schon im Porcellanofen, ohne dass es mit Kohle gemengt ist, eine Reduction stattfindet, aus welchem Grunde Richter das Nickel früher zu den sogenannten edlen Metallen zählte. Wird Nickeloxydul in einem Strom von Ammoniakgas bei $+260^{\circ}$ erhitzt, so bildet sich ein Stickstoffnickel, das nicht näher beschrieben ist. Auch Kalium und Natrium wirken reducirend auf das Nickeloxydul schon wenig über ihren Schmelzpunkt, unter lebhafter Lichtentwicklung. Wird Nickeloxydul mit Chlorammonium geglüht, so bleibt Nickelmetall zurück. Vor dem Löthrohr lässt das Nickeloxydul sich auf der Kohle mit Soda, und auch in der inneren Flamme mit Borax leicht reduciren. Es verbindet sich mit Säuren zu den Nickeloxydulsalzen, hat keine stark basischen Eigenschaften, hebt die sauren Eigenschaften der stärkeren Säuren nicht vollständig auf und wird aus seinen löslichen Verbindungen durch viele andere Basen, selbst auch durch Kobaltoxydul, abgeschieden. Beim Fällen von in Ammoniak gelösten Nickeloxydulsalzen durch fixe Alkalien soll der Niederschlag etwas Alkali gebunden halten. Fe.

Nickeloxydulhydrat, früher Nickeloxydhydrat. Das Oxydulhydrat wird als ein apfelgrüner Niederschlag gefällt beim Versetzen einer Nickeloxydulsalzlösung mit Kali- oder Natronhydrat; getrocknet, bildet dieser Niederschlag dunkel braune, gummiartige Stücke, die zer-

riehen ein grünes Pulver geben. Der bei $+ 100^{\circ}$ bis 120° getrocknete Niederschlag enthält auf 4 Aeq. Nickeloxydul 5 Aeq. Wasser, ist also $4 \text{ NiO} + 5 \text{ H}_2\text{O}$. Dieses Hydrat verliert das Hydratwasser erst bei höherer Temperatur und geht dann in wasserfreies Oxydul über. Das Hydrat löst sich leicht in Säure auf.

Natürliches Nickeloxydulhydrat $= \text{NiO} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, von anderer Zusammensetzung als das gefällte, hat sich in Amerika gefunden, als smaragdgrüne Incrustation auf Chromeisenstein von Texas und Pennsylvanien. Dieses Hydrat ist krystallinisch, durchsichtig, von 3,05 specif. Gewicht (Silliman)¹⁾. Fe.

Nickelsalze. Nickeloxydulsalze. Von den beiden Oxyden des Nickels ist nur das Oxydul bis jetzt mit Säuren verbunden worden (vergl. bei Nickeloxyd). Den Oxydulsalzen analog sind die Verbindungen von 1 Aeq. Nickel mit 1 Aeq. eines Salzbilders, wie Chlor u. s. w.

Die Oxydulsalze, sowie die entsprechenden Haloide, entstehen häufig durch Auflösen von Nickelmetall in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung, so z. B. wenn das Metall mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. zusammen gebracht wird; es löst sich selbst in Cyankalium unter Wasserstoffentwicklung, in schwefliger Säure und Salpetersäure ohne Bildung von Wasserstoff. Die Salze entstehen noch beim Auflösen von Nickeloxydul, Nickeloxydulhydrat, oder kohlensaurem Salz, so wie beim Lösen von Nickeloxyd oder dessen Hydrat in Säuren.

Die Nickeloxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande meist smaragdgrün oder apfelgrün, wasserfrei haben sie in der Regel eine gelbe Farbe, daher Schriftzüge, mit solchen Salzlösungen auf Papier gemacht, beim Erwärmen jedes Mal gelb werden. Die in Wasser löslichen Salze röthen noch schwach Lackmus, schmecken herb metallisch und wirken brechenenerregend. Durch Glühen werden sie fast durchgängig zersetzt; aus den Verbindungen mit unorganischen Säuren bleibt meistens Nickeloxydul, zuweilen Nickeloxyd, aus den Verbindungen mit organischen Körpern metallisches Nickel zurück. Die in Wasser unlöslichen Nickeloxydulsalze lösen sich fast alle in verdünnten Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w.

Aus den Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxydul oder von Nickelchlorür fällt überschüssiges Zinkpulver beim Kochen pulveriges Nickelmetall unter Entwicklung von Wasserstoff (Becquerel). Gewöhnliches Zink in Stücken fällt aus Nickeloxydullösungen nur bei Zutritt der Luft wenige Flocken von Oxydulhydrat (Tupputi).

Kali- und Natronhydrat fällt aus den gelösten Nickeloxydulsalzen apfelgrünes Oxydulhydrat, das im überschüssigen Alkali nicht löslich ist, sich an der Luft auch nicht höher oxydirt. Kohlensaures Kali und Natron schlagen hellgrünes, basisch-kohlensaures Nickeloxydul nieder, das sich in ganz concentrirten Lösungen der kohlensauen Alkalien etwas löst. Auch doppelt kohlensaures Alkali fällt basisch-kohlensaures Oxydul. Viele nicht flüchtige organische Säuren, besonders Weinsäure, verhindern die Fällung der Nickeloxydulsalze durch Alkalien.

Ammoniak, in geringer Menge zu Nickeloxydulsalzen gesetzt, trübt sie wenig, der grünliche Niederschlag löst sich bei Zusatz von weiterem

¹⁾ Sillim. Americ. Journ. Ser. II, Vol. III, p. 407. — Pharm. Centralblatt, 1847, S. 606.

Ammoniak leicht auf und die Lösung erhält eine schöne blaue Farbe, zuweilen mit einem Stich in's Violette, das letztere tritt besonders dann ein, wenn das Nickeloxydulsalz sehr sauer war, oder schon vor dem Zusatz von Ammoniak Ammoniaksalze beigemischt enthielt. Ist dem Nickeloxydulsalz auch Kobaltoxydulsalz beigemischt, so zeigt die ammoniakalische Lösung eine grüne Farbe. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der ammoniakalischen Lösung wird das Nickeloxydulhydrat gefällt, je größer der Gehalt der Lösung an Ammoniak oder Ammoniaksalzen war, desto mehr Kalihydrat ist zur Abscheidung des Nickeloxyduls erforderlich. Enthält die ammoniakalische Lösung auch Kobaltoxydul, so ist die Farbe der Lösung nach dem Fällern mit Kalihydrat roth, da das Kobaltoxydul in Lösung blieb. — Kohlensaures Ammoniak fällt aus Nickeloxydulsalzen hellgrünes Nickeloxydulsalz, das im Ueberschuss des Ammoniaksalzes sich mit blaugrüner Farbe löst.

Schwefelwasserstoff schlägt die neutralen Lösungen der Nickeloxydulsalze, welche schwache Säuren enthalten, wie Essigsäure, vollständig nieder; ist die Auflösung mit überschüssiger Säure, z. B. Essigsäure, versetzt, so wird kein Niederschlag entstehen. Aus Auflösungen von Nickeloxydulsalzen mit stärkeren Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. wird, wenn sie ganz neutral sind, durch Schwefelwasserstoff im Anfang in wenig Schwefelnickel gefällt; ein sehr geringer Gehalt an freier Säure macht, dass diese Lösungen durch Schwefelwasserstoff gar nicht verändert werden. Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen schwarzes Schwefelnickel. Ueberschüssiges, vorzüglich gelbes, mehrfach Schwefelammonium und solches mit freiem Ammoniak, löst etwas Schwefelnickel mit dunkler Farbe auf, bei Zutritt von Luft scheidet es sich wieder ab. Nicht flüchtige organische Säuren, wie Weinsäure, verhindern die Fällung von Nickelsalzen durch Schwefelammonium nicht. Feuchtes Schwefelnickel oxydirt sich etwas an der Luft und löst sich nicht oder nur sehr langsam, bei Zutritt von Luft, in verdünnter Salzsäure.

Gelöste Nickeloxydulsalze werden durch kochendes schwefligsaures Ammoniak gefällt als gelblich-grünes basisches Salz.

Phosphorsaures Natron giebt einen schwach grünlich-weißen Niederschlag. — Kohlensaurer Baryt fällt Nickeloxydulsalze in der Kälte nicht, aber vollständig beim Kochen. — Beim Kochen fällt auch Kobaltoxydulhydrat, so wie Bleioxyd, Zinnoxidulhydrat und Quecksilberoxyd die Nickeloxydullösungen, besonders aus Nickelchlorür.

Oxalsäure fällt aus neutralen Nickeloxydullösungen, nicht sogleich, aber nach einiger Zeit, alle Base als grünlich-weißes oxalsaures Nickeloxydul; der Niederschlag löst sich in Ammoniak, die Lösung nimmt dabei erst nach und nach eine blaue Färbung an, schneller bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Aus der Lösung scheidet sich das oxalsaurer Nickeloxydul beim Stehen wieder ab, während das oxalsaurer Kobaltoxydul, wenn solches zugegen war, gelöst bleibt, und sich beim Stehen an der Luft durch die rothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt; durch diese Färbung kann man die geringste Spur Kobaltoxydul in Nickelsalzen erkennen.

Cyanwasserstoff fällt nur das neutrale essigsaure Nickeloxydul vollständig; Cyankalium schlägt auch die anderen Nickeloxydulsalze nieder, ein Ueberschuss löst das Cyannickel mit gelblicher Farbe zu Cyannickel-Cyankalium, Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung das Cyan-

nickel. — Ferrocyankalium fällt aus Nickeloxydullösungen weißes Ferrocyanickel; Ferridcyankalium fällt gelbgrünes Ferridcyanickel; beide Verbindungen sind in Salzsäure unlöslich.

Galläpfeltinctur trübt die Nickeloxydulsalze nicht, mit Ausnahme des essigsauren Nickeloxyduls, welches braungelb gefällt wird.

Vor dem Löthrohr lassen sich die Nickeloxydulverbindungen leicht erkennen; mit Soda werden sie auf der Kohle zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt; mit Borax oder Phosphorsalz in der äußeren Flamme behandelt, geben sie eine in der Hitze röthliche Perle, deren Farbe beim Erkalten abnimmt und oft ganz verschwindet. Die Boraxperle färbt sich in der inneren Löthrohrflamme grau, durch Abscheidung von metallischem Nickel, welches bei fortgesetztem Blasen sich in der farblosen Boraxperle zu einem Metallkorn vereinigt, ohne aber zusammenzuschmelzen. Die Reduction geht auf Kohle leichter vor sich. Bei Zusatz von Zinn oder Gold erhält man ein nickelhaltiges Metallkorn. Das Nickeloxydul reducirt sich hierbei früher als das Kobaltoxydul, und wenn letzteres eine geringe Menge Nickel enthält, so lässt dieses sich durch Reduction und Behandeln mit einem Goldkorn entziehen; das mehr oder weniger graue Goldkorn ist dann hart, und giebt mit Phosphorsalz in der äußeren Löthrohrflamme die Reaction auf Nickel (siehe diese Probe im Art. „Nickel“ Bestimmung und Trennung).

Sehr geringe Mengen von Nickel lassen sich (nach Genth) auch erkennen, wenn eine Boraxperle an einem sehr feinen Platindrath mit dem unreinen Oxyd (Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, natürlich darf kein Eisen zugegen seyn) gesättigt wird. Die Perle wird dann einem anhaltenden sehr gutem Reductionsfeuer ausgesetzt, worauf man sie in der Flamme erkalten lässt. War nicht zu wenig Nickel vorhanden, so ist die Perle grau von Nickelmetall; um geringere Mengen desselben zu erkennen, hängt man den Draht in der Mitte an einem Coconfaden auf, die Perle wird jetzt, bei Gegenwart von Nickel, vom Magnet gezogen werden.

Fe.

Nickelschwärze (Nickelmulm z. Th.). Eine graulich schwarze, erdige Masse, welche Nickeloxyd, Kobaltoxyd (Kobaltsesquioxyd?) und arsenige Säure (Arsenik?) enthält. Findet sich derb, eingesprenkt und als Anflug mit Speiskobalt und Kupfernickel zu Riechelsdorf in Hessen.

Th. S.

Nickelspeise syn. mit Kobaltspeise (s. d. Art.). Als Nachtrag zu dem früher Gesagten mögen hier zwei neuere Analysen solcher Speise gegeben werden:

	Schneider ¹⁾	Schnabel ²⁾
Nickel . .	43,25 . . .	55,57
Kobalt . .	3,26 . . .	—
Kupfer . .	1,57 . . .	2,92
Eisen . .	0,97 . . .	0,60
Schwefel .	2,18 . . .	7,95
Arsen . .	35,32 . . .	31,98
Wismuth .	13,18 . . .	—

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. XLIII, S. 317. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847, S. 1639. — ²⁾ Annal. der Phys. LXXI, S. 516, und Pharm. Centralbl. 1847, S. 816.

Nach Schnabel und Gustav-Rose ¹⁾ ist das Plakodin von Breithaupt auch wahrscheinlich kein natürliches Mineral, sondern ein Hüttenproduct, eine eigentliche Nickelseise. Fe.

Nickelspießglanzerz s. Nickelantimonglanz.

Nickelsulfocyanür. Schwefelcyanickel. Rhodanickel. Die Verbindung ist $\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{NS}_2$; sie bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat, oder kohlensaurem Nickeloxydul in Sulfocyanwasserstoffsäure; die Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten syrupartig, und beim Austrocknen über Schwefelsäure erhält man ein gelbliches Krystallpulver, welches $2(\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{NS}_2) + \text{HO}$ ist; bei $+150^\circ$ verliert es Wasser, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sowie auch in Ammoniak löslich; aus der letzteren blauen Lösung werden beim Verdunsten, wobei von Zeit zu Zeit wieder etwas starkes Ammoniak hinzugefügt werden muss, blaue Krystalle erhalten: Nickelsulfocyanür-Ammoniak, $\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{HS}_2 + 2\text{NH}_3$. Dieser Körper verwittert an der Luft unter Verlust von Ammoniak und wird in Wasser, unter Zersetzung und Abscheidung von Nickeloxydulhydrat, gelöst. Fe.

Nickelsulfurete. Schwefel verbindet sich in drei Verhältnissen mit Nickel.

a. Nickelsub-sulfuret. Halb-Schwefelnickel. Ni_2S . Diese Verbindung entsteht, wenn Wasserstoff über glühendes, trockenes schwefelsaures Nickeloxydul geleitet wird; zuerst entwickelt sich schweflige Säure und Wasser. Das Halb-Schwefelnickel, so dargestellt, ist eine blassgelbe, metallisch-glänzende Masse, die sich in Glasgefäßen schmelzen lässt und spröde und magnetisch ist.

Beim Weißglühen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Kohle bildet sich wahrscheinlich auch Halb-Schwefelnickel.

b. Nickelsulfuret. Einfach-Schwefelnickel. NiS . Diese Verbindung findet sich natürlich als Haarkies; sie wird künstlich dargestellt durch Erhitzen von Schwefel mit pulverigem Nickelmetall; die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung. Es bildet sich auch beim Glühen von Nickeloxydul mit Schwefel, oder in einem Strom von Hydrothiongas. Auf nassem Wege entsteht Nickelsulfuret durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale Verbindungen von Nickeloxydul mit schwachen Säuren (Essigsäure), oder beim Fälln anderer Nickeloxydulsalze mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege dargestellte Nickelsulfuret ist spröde, speisgelb, nicht magnetisch, schwieriger schmelzbar als das Halb-Schwefelnickel; es wird nur beim Glühen an der Luft zersetzt, indem es sich oxydirt, Chlor zerlegt es auch in der Hitze nur langsam, durch Wasserstoff wird es selbst in der Glühhitze nicht zersetzt. Es löst sich langsam in erhitzter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, nicht aber in Salzsäure oder Schwefelsäure.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelnickel ist ein fein vertheiltes schwarzes Pulver, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verändert; bei höherer Temperatur oxydirt es sich rasch; bei Abschluss der Luft erhitzt, verliert es Wasser, schmilzt zusammen

¹⁾ Annal. der Phys. LXXXIV, S. 553 und 589.

und hat dann alle Eigenschaften des auf trockenem Wege dargestellten Sulfurets. Das frisch gefällte, noch feuchte Sulfuret löst sich wenig in schwefliger Säure, auch in geringer Menge in Ammoniak oder Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w.; die gelb oder braun gefärbte Lösung wird beim Aussetzen an die Luft, unter Abscheidung von Schwefelnickel, wieder farblos.

Das gefällte Schwefelnickel löst sich, einmal gebildet, kaum in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, leichter in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, obgleich eine sehr geringe Menge von freier Salzsäure oder Schwefelsäure und selbst freie Essigsäure seine Entstehung aus Nickeloxydulsalzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff verhindert.

c. Nickelpersulfuret. — Zweifach - Schwefelnickel. NiS_2 . Diese Verbindung wird erhalten durch starkes Glühen von kohlen saurem Nickeloxydul mit kohlen saurem Kali und einer hinreichenden Menge Schwefel und Auswaschen der geglühten Masse. Es bleibt dabei als ein zartes, dunkel eisengraues Pulver zurück und wird durch Chlor in der Wärme zersetzt unter Bildung von Chlorschwefel und Chlornickel. Fe.

Nickelsuperoxyd. Nickelsesquioxyd. Nickeloxyd. Es hat die Zusammensetzung: Ni_2O_3 , und wird dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul bis zum schwachen Glühen. Es ist ein schwarzes Pulver, von 4.84 specif. Gew. (Herapath), welches sich nicht mit Säure verbindet, aber durch einzelne Säuren zersetzt wird, und sich dabei ganz wie ein Superoxyd verhält. Es wird durch Glühen zersetzt in Nickeloxydul und Sauerstoff, löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Ammoniak unter Freiwerden von Stickgas. Fe.

Nickelsuperoxydhydrat. Nickeloxydhydrat. Das Hydrat enthält gleich viel Sauerstoff im Oxyd und im Wasser, seine Zusammensetzung ist $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es bildet sich, wenn durch im Wasser vertheiltes Oxydulhydrat oder kohlen saures Oxydul Chlorgas geleitet wird, oder wenn das Hydrat oder das kohlen saure Salz mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron oder Kalk digerirt, oder wenn ein lösliches Nickeloxydulsalz mit unterchlorigsaurem Natron versetzt und mit kaustischem Alkali gefällt wird. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Nickeloxydulhydrat. Im Wasser vertheilt ist das Nickelhyperoxydhydrat dunkelbraun, trocken bildet es eine schwarze, glänzende Masse. Beim Erhitzen für sich verliert es leicht Wasser und Sauerstoff; gegen Säure verhält es sich wie das Superoxyd, nur wird es noch leichter zersetzt als dieses; mit wässriger Oxalsäure zersetzt es sich in Kohlensäure und oxalsaures Nickeloxydul. —

Ein anderes Nickelsuperoxydhydrat von schmutzig hellgrüner Farbe wurde (von Thénard) bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickeloxydulhydrat erhalten. Diese Verbindung ist nicht näher untersucht. Fe.

Nickelwismuthglanz (Wismuthnickelkies). Dieses zuerst von Kobell ¹⁾ beschriebene Mineral besteht nach dem genannten

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. Bd. 6, S. 332.

Forscher hauptsächlich aus einem Nickel- Wismuth-Sulphuret, in welchem noch einige andere Metalle als isomorphe Elemente aufzutreten scheinen. Eine neuere Untersuchung Schnabel's ¹⁾ gab ziemlich dasselbe Resultat, jedoch unter beträchtlich abweichendem Verhältniss der Bestandtheile. Die Ergebnisse der betreffenden Analysen sind folgende:

	v. Kobell.	Schnabel.	
Schwefel	38,46	31,99	33,10
Wismuth	14,11	10,49	10,41
Nickel	40,65	22,03	22,78
Kobalt	0,28	11,24	11,73
Eisen	3,48	5,55	6,06
Kupfer	1,68	11,59	11,56
Blei	1,58	7,11	4,36
	100,24	100,00	100,00

Welcher Bestandtheil bei den beiden letzten Analysen aus dem Verlust bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Dass v. Kobell und Schnabel nicht dasselbe Mineral analysirt haben, kann wohl mit Sicherheit angenommen werden. Wahrscheinlich waren beide Arten mehr oder weniger durch eingemengte fremde Bestandtheile (Bleiglanz, Kupfer- oder Schwefelkies?) verunreinigt; obwohl der Annahme einer solchen Beimengung der Einwurf gemacht werden kann, dass das Fossil von keinen anderweitigen Blei-, Kupfer- und Eisenerzen begleitet wird. Eine mit der gefundenen Zusammensetzung hinreichend übereinstimmende Formel lässt sich aus keiner der angeführten Analysen ableiten. Am nächsten schließt sich die v. Kobell'sche Analyse einer von Frankenheim aufgestellten Formel: $= \text{Ni S} + (\text{Ni}_2 \text{S}_3, \text{Bi}_2 \text{S}_3)$ an, bei welcher eine Isomorphie von $\text{Ni}_2 \text{S}_3$ und $\text{Bi}_2 \text{S}_3$ vorausgesetzt wird. Hiernach hätte der Nickelwismuthglanz eine dem Kobaltkies ($\text{Co S} + \text{Co}_2 \text{S}_3$) analoge Zusammensetzung, wofür auch seine Krystallform (Octaëder und Würfel, jedoch mit octaëdrischer Spaltbarkeit) zu sprechen scheint. Inzwischen würde die Annahme einer Isomorphie von $\text{Ni}_2 \text{S}_3$ und $\text{Bi}_2 \text{S}_3$, durch G. Rose's Nachweisung der rhomboëdrischen Krystallform des Wismuths, auch noch die Annahme einer Dimorphie dieses Metalles bedingen. — Der Nickelwismuthglanz ist licht stahlgrau bis silberweiss, oft gelblich oder grau angelauten. Im frischen Zustande metallisch glänzend. Specif. Gewicht ist 5,13. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Hat sich bisher, als grosse Seltenheit, nur auf der Grube Grünau bei Schutzbach in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen gefunden.

Th. S.

Nicotianin. Nach Hermbstädt enthalten die Tabacksblätter einen eigenthümlichen scharfen, nicht basischen Stoff, das Nicotianin, das nach Posselt und Reimann ²⁾ auf folgende Weise abgeschieden werden kann: Man destillirt 16 Pfund Tabacksblätter mit 12 Pfund Wasser und fängt etwa 6 Pfund der übergehenden Flüssigkeit auf. Auf dem Destillat schwimmt das Nicotianin; es bildet fettähnliche Flocken, die den Geruch des Tabackdampfs und einen aromatischen, etwas bittern Geschmack haben. Es lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen, löst

¹⁾ Rammelsberg's Handwörterb. Suppl. IV, S. 164.

²⁾ Magaz. für Pharmac. XXIV, S. 138.

sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Weingeist, Aether und Kali. Von 16 Pfund Taback wurden 11 Gran Nicotianin erhalten.
Str.

Nicotin, das Alkaloid der Tabackspflanze, wurde zuerst von Vauquelin ¹⁾ im unreinen Zustande erhalten, dann von Posselt und Reimann ²⁾ aus verschiedenen Tabacksarten, *Nicotiana Tabacum*, *Macrophylla rustica* und *Macrophylla glutinosa*, rein dargestellt. Es scheint in diesen Pflanzen an Aepfelsäure und Citronensäure gebunden vorzukommen. Nach übereinstimmenden Analysen von Melsens und Schlösing ist die Formel des Nicotins: $C_{10}H_7N$.

Der Nicotiningehalt des Tabacks ist verschieden nach der Beschaffenheit des Klimas und des Bodens, auf welchem er gewachsen ist. Amerikanische Tabacke scheinen durchschnittlich weniger Nicotin zu enthalten wie französische und deutsche. Schlösing ³⁾ fand im Taback von Lot 7,96 Proc., von Garonne 7,34 Proc., von Pas de Calais 6,29 Proc., aus dem Elsass 3,21 Proc., aus Virginien 6,87 Proc., von Kentucky 2,09 Proc., von Maryland 2,29 Proc., von Havanna 2 Proc. und weniger Nicotin. Auch im Tabacksdampf ist Nicotin enthalten, und ist die wesentlichste Ursache der schädlichen Wirkungen, welche man bei Anfängern im Rauchen wahrnimmt; Melsens ⁴⁾ gelang es, durch langsames Verbrennen von rohem virginischen Taback und Condensation der basischen Producte gegen $\frac{3}{4}$ Proc. vollkommen reinen Nicotins darzustellen. Trockener Schnupftaback soll, nach Schlösing, gegen 2 Proc. Nicotin enthalten. — Mit der Untersuchung des Nicotins haben sich, außer den schon genannten Chemikern, hauptsächlich Liebig, Barral, Ortigosa, J. Bödeker und Raewsky beschäftigt ⁵⁾.

Zur Darstellung des Nicotins eignet sich am besten folgende Methode: Zerschnittener Taback oder Tabacksstaub, der leicht in großen Quantitäten in Tabacksfabriken zu erhalten ist, wird 24 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, die abgepresste Flüssigkeit, nach Abstumpfung des größten Theils der freien Säure, zur Syrupconsistenz verdampft und mit etwa $\frac{1}{6}$ seines Volums starker Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei man von Zeit zu Zeit dem Retorteninhalte etwas Wasser zufügt. Das Destillat, welches Nicotin und Ammoniak enthält, wird mit Oxalsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, und die erhaltene braune krystallinische Masse mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen, der das Nicotinsalz aufnimmt und oxalsaures Ammoniak zurücklässt. Die zur Syrupdicke verdampfte Lösung wird darauf mit Kali zersetzt, und das Nicotin durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers wird das Nicotin in eine tubulirte Retorte gegossen, und in einem Strom von trockenem Wasserstoff zuerst anhaltend auf 140° erhitzt, wodurch Wasser, Ammoniak und zurückgehaltener Aether ausgetrieben werden. Destillirt bei

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. LXXI, p. 139.

²⁾ Magaz. für Pharmac. XXIV, S. 138.

³⁾ Compt. rend. XXIII, p. 1142. — Annal. der Chem. und Pharm. LX, S. 257.

⁴⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3] IX, p. 405. — Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX, S. 333.

⁵⁾ Annal. der Chem. und Pharm. XVIII, S. 66. XLI, S. 111, XLIV, S. 281, XLIX, S. 253, LXXIII, S. 372. — Journ. f. prakt. Chem. XLI, S. 466, XLVI, S. 470. — Annal. de Chim. et de Phys. [3] XIX, p. 230, XX, p. 345, XXV, p. 332. — Compt. rend. XIV, p. 224, XXIV, p. 618.

dieser Temperatur nichts mehr über, so erhöht man sie auf 180° , wobei das Nicotin als farbloses Liquidum übergeht.

Deutsche Tabacke werden in Fabriken selten ohne Weiteres zu Rauchtackken verschnitten; man pflegt sie vorher mit Wasser auszulaugen, und zwar benutzt man dieselbe Flüssigkeit zum Ausziehen sehr bedeutender Mengen von Taback. Es wird dadurch eine concentrirte trübe Lauge erhalten, die als nutzlos weggeschüttet wird, aber ihres großen Nicotingehaltes wegen mit Vortheil zur Gewinnung der Base angewandt werden kann. Man vermischt die dunkle trübe Flüssigkeit mit Kalkhydrat bis zur Zerlegung der Ammoniaksalze, lässt das in Freiheit gesetzte Ammoniak, ohne Anwendung von Wärme, abdunsten, und trennt die geklärte, gelblichrothe Lösung mittelst eines Hebers vom Niederschlag. Sie wird darauf mit Schwefelsäure schwach übersättigt und über gelindem Feuer abgedampft, wobei man von Zeit zu Zeit den ausgeschiedenen Gyps entfernt. Zuletzt verdampft man im Wasserbade, schüttet die möglichst concentrirte Flüssigkeit in einen verschließbaren Cylinder, fügt festes Kali bis zur vollständigen Zersetzung des Nicotinsalzes hinzu, und extrahirt das Nicotin durch wiederholtes gelindes Schütteln mit Aether. Die gelb gefärbte ätherische Lösung wird durch Destillation von Aether befreit; das zurückbleibende unreine Nicotin, in oxalsaures Salz verwandelt, wird, wie oben angegeben, gereinigt.

Die quantitative Bestimmung des Nicotins im Taback gelingt, nach Schlösing, sehr genau auf folgende Weise: 10 Gramme Taback werden im Robiquet'schen Extractionsapparat mit ammoniakhaltigem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung zur Verflüchtigung des Ammoniaks aufgekocht und der Aether in gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand neutralisirt man genau mit verdünnter Schwefelsäure und berechnet aus dem Volum der angewandten Säure den Gehalt an Nicotin. Zur vollständigen Neutralisation von 2 Aeq. Nicotin soll, nach Schlösing, 1 Aeq. Schwefelsäure erforderlich seyn.

Das reine Nicotin ist ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Liquidum von unangenehmem Tabackgeruch und brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Es reagirt alkalisch, brennt mit heller rufsender Flamme und erzeugt auf Papier verschwindende Fettflecken.

Sein specif. Gewicht ist, nach Barral, bei $+4^{\circ} = 1.033$, bei $15^{\circ} = 1.027$, bei $30^{\circ} = 1.018$, bei $50^{\circ} = 1.0006$, bei $101.5^{\circ} = 0.9424$; das specif. Gewicht des Dampfes beträgt im Mittel von zwei Bestimmungen: 5.618. Das Nicotin erstarrt nicht bei -10° . Bei $+100^{\circ}$ bildet es in der Luft einen sichtbaren Rauch, und lässt sich zwischen $100 - 200^{\circ}$, ohne zu sieden, überdestilliren. Es kocht bei 250° , wird dabei aber theilweise zersetzt; mit Wasser kann es ohne Zersetzung destillirt werden. Es wird vom Wasser in bedeutender Menge aufgenommen, und lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Im Baumöl ist es löslich, in Terpentinöl unlöslich. An der Luft absorbiert es rasch Feuchtigkeit, nach Schlösing nimmt es in einem Tage $\frac{1}{10}$ seines Gewichts, nach Barral in drei Wochen 177 Proc. Wasser auf, das in einer trockenen Atmosphäre vollständig wieder abdunstet. Beim Zutritt der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff braun und verdickt sich. Es löst bei 100° gegen $10\frac{1}{2}$ Proc. Schwefel und bildet damit eine dunkle Lösung; Phosphor wird nicht davon aufgenommen. — Das Nicotin ist ein heftig wirkend Gift, ein Tropfen ist hinreichend, um einen Hund zu tödten.

Vom Chlorgas wird das Nicotin, nach Barral, unter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Bildung einer bluthrothen Flüssigkeit, die im Sonnenlicht farblos wird, zersetzt; das Product krystallisirt unter $+ 8^{\circ}$ in farblosen Nadeln, auf Zusatz von Wasser scheidet sich daraus ein weißer, unlöslicher, nicht näher untersuchter Körper ab. — Salpetersäure zersetzt das Nicotin mit großer Heftigkeit; Schwefelsäure zerstört es beim Erhitzen vollständig. Nach Ortigosa soll das Nicotin auch beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung zersetzt werden.

Die Nicotinsalze sind geruchlos und haben einen unangenehmen, brennenden Tabacksgeschmack. Sie sind zum Theil krystallisirbar, lösen sich mit wenigen Ausnahmen leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether.

Nicotinplatinchlorid: $C_{10}H_7N, HCl + PtCl_2$, scheidet sich als gelblicher krystallinischer Niederschlag ab, wenn mäßig concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsäurem Nicotin und Platinchlorid vermischt werden. Aus verdünnten Lösungen schießt es nach einigen Stunden in gelbrothen, langen, geschobenen vierseitigen Prismen an, die sich in Weingeist und Aether nicht auflösen.

Nicotinplatinchlorür. Mit Platinchlorür bildet das Nicotin, nach Raewsky, zwei Doppelsalze. Trägt man Nicotin in kleinen Portionen in eine lauwarme, saure Lösung von Platinchlorür, und vermeidet dabei starke Erhitzung, so krystallisirt eine orangegelbe Verbindung, die von der Mutterlauge leicht getrennt werden kann. Beim Verdampfen der letzteren krystallisirt ein Salz in rothen geraden Prismen. a) Orangegelbes Nicotinplatinchlorür: $C_{10}H_7N, 2HCl + PtCl$, ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Bei der Auflösung in heißem Wasser hinterläßt es einen amorphen Rückstand. Aus salpetersaurer Lösung krystallisirt es unverändert in kleinen, gelben Krystallen, aus salzsaurer Lösung in prachtvoll orangegelben rhombischen Prismen. (Vielleicht identisch mit Nicotinplatinchlorid). — b) Rothes Nicotinplatinchlorür: $C_{10}H_7N, HCl + PtCl$. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether; von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure wird es gelöst. Aus heiß gesättigter wässriger Lösung krystallirt es in blassgelben Schuppen, die sich in der Zusammensetzung nicht von der rothen Verbindung unterscheiden.

Nicotinquecksilberchlorid. Das Nicotin verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Quecksilberchlorid; zwei von diesen Verbindungen sind näher untersucht worden. a) Nach Ortigosa besteht der Niederschlag, welcher in einer Sublimatlösung durch eine Auflösung von Nicotin hervorgebracht wird, aus: $C_{10}H_7N + HgCl$. Er ist weiß, krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Weingeist. Er schmilzt und zersetzt sich schon unter der Siedhitze des Wassers. b) Vermischt man eine Auflösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, bis sich der entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht wieder auflöst, so krystallisirt in Verlauf von 24 Stunden eine Verbindung mit 3 Aeq. Quecksilberchlorid: $C_{10}H_7N + 3HgCl$, in farblosen oder schwach gelblichen, oft zolllangen Prismen. Sie sind in salzsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung löslich; von Wasser und Weingeist werden sie in der Kälte wenig gelöst, beim Erhitzen lösen sie sich unter Abscheidung einer braunen harzähnlichen Materie.

Nicotinquecksilberchlorid mit Quecksilbercyanid: $C_{10}H_7N + \left\{ \begin{smallmatrix} 2 Hg Cl \\ Hg Cy \end{smallmatrix} \right\}?$, krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen, die in Wasser und Weingeist unzersetzt löslich sind, wenn eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber vermischt wird.

Nicotinquecksilberjodid: $C_{10}H_7N, HI + HgI$, bildet sich beim Vermischen einer Auflösung von jodwasserstoffsauerm Nicotin mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure, und krystallisirt allmählig in kleinen, gelblichen Prismen, die sich im kalten Wasser und Weingeist wenig, beim Erwärmen, unter Zurücklassung eines braunen harzähnlichen Körpers, auflösen.

Chlorwasserstoffsaueres Nicotin: $C_{10}H_7N, HCl$, wird in langen, haarfeinen Krystallen erhalten, wenn Nicotin mit salzsaurem Gas gesättigt und ein Ueberschuss des letzteren im luftleeren Raum über Kali verdunstet wird. Das Salz ist leichter flüchtig als Nicotin, zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

Essigsaueres Nicotin bildet eine nicht krystallisirende syrupförmige Masse.

Oxalsaueres Nicotin schießt in Krystallen an, die sich leicht in Wasser und heißem Weingeist, nicht in Aether auflösen.

Phosphorsaures Nicotin krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in breiten, dem Cholesterin ähnlichen Blättern.

Schwefelsaures Nicotin bildet eine unkrystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche Masse.

Weinsaures Nicotin ist leicht löslich und krystallisirt in Körnern.

Str.

Niederschlag s. Fällung.

Niederschlagsarbeit nennt man eine besondere Art der hüttenmännischen Zugutemachung der Bleierze (des Bleiglanzes), bei welcher der Schwefel durch eisenhaltige Zuschläge, vorzugsweise durch Eisengranalien, als Schwefeleisen abgeschieden und dadurch reines oder silberhaltiges Blei dargestellt — niedergeschlagen — wird. Man sehe hierüber den Artikel Bleiarbeit, Bd. I, S. 812.

Th. S.

Niello. Niellen. Niellum (von *nigellum* von *niger* schwarz) ist eine eigenthümliche Art schwarzer Emailirung auf Gold- oder Silberarbeiten, vorzüglich auf Tabacksdosen, Uhrzifferblättern u. dgl.; dieser Email ist aber nicht, wie der eigentliche Email, ein Glasfluss, sondern ein Gemenge von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefelblei in wechselnden Verhältnissen, mit welchem Gemenge gravirte oder gepresste Zeichnungen ausgefüllt werden, und welches durch Einsmelzen darin befestigt ist.

Zur Bereitung von Niello wird zuerst Silber, Kupfer und Blei zusammengeschmolzen, oder man setzt auch das Blei den anderen beiden Metallen, nachdem sie geschmolzen, zu. Die Metalllegirung wird dann in einen zweiten Tiegel gebracht, der das doppelte Gewicht der Legirung an Schwefel enthält, und wird hier erhitzt, bis aller überschüssiger Schwefel sich verflüchtigt hat. Die Schwefelmetalle werden sodann nach dem Erkalten gepulvert, und mit Salmiaklösung zu einem Teig

angemacht, welcher in die Gravirungen oder eingepresste Zeichnungen eingerieben wird; wenn die Masse getrocknet ist, wird sie in Muffeln bis zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten die ganze Oberfläche abgeschliffen und polirt. Durch das Schmelzen hat sich das Schwefelmetail so fest mit der Unterlage vereinigt, dass es auch beim Biegen nicht leicht abspringt.

Die Verhältnisse von Silber, Kupfer und Blei, welche angewendet werden, sind sehr verschieden; folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung über gebrauchte Verhältnisse ¹⁾:

	Silber	Kupfer	Blei
Nach Plinius	75,0	25,0	—
» Theophilus Presbyter . .	66,7	22,2	11,1
» Benvenuto Cellini	16,7	33,3	50,0
» Blaise de Vigmière }			
» Perez de Vargas			
» Georgj.	7,7	38,5	53,8
» Wagner und Mention . . .	19,5	48,8	31,7
» Knowly	5,9	35,3	58,8

Die Kunst des Niellirens ist sehr alt; Plinius spricht schon von einem in Egypten zur Verzierung silberner Geräthe gebräuchlichen schwarzen Schmelz, der aus Silber und Kupfer mit Schwefel dargestellt wurde. Die Kunst kam später nach dem Orient, wo sie sich noch erhalten hat. Im 15ten und 16ten Jahrhundert wurden niellirte Kupferarbeiten namentlich in Italien gefertigt; Benvenuto Cellini hat Kunstgegenstände der Art geliefert, und uns auch eine genaue Anweisung über das Nielliren hinterlassen.

In Russland ist die Kunst des Niellirens seit Jahrhunderten zu Hause, und wahrscheinlich aus dem Oriente dahin gekommen; sie ist dort unter dem Namen der »schwarzen Kunst« bekannt; die niellirten Arbeiten, besonders silberne Tabacksdosen von Tula (Tulaarbeiten) kommen häufig nach Deutschland; noch schönere Arbeiten liefern die Arbeiter in Wolodga und Ustjug-Welicki; Georgj hat das dort übliche Verfahren des Niellirens beschrieben.

Trotzdem, dass das Nielliren seit Jahrtausenden bekannt ist, sind doch 1826 in England von Knowly und 1831 in Frankreich von Wagner und Mention Patente darauf genommen und ertheilt.

In Deutschland werden auch wohl Niello-Fabrikate gefertigt, im Ganzen ist aber die Fabrikation eine sehr beschränkte, und auch wohl keiner großen Ausdehnung fähig; die bedeutendste Fabrikation der Art ist in Russland.

Fe.

Nierensteine s. Art. Concretionen.

Nigellin ²⁾ nennt Reinsch einen eigenthümlichen Stoff, den er auf folgende Art aus dem Schwarzkümmelsamen (von *Nigella sativa* L.) dargestellt hat. Der Samen wird gröblich zerkleinert und mit Alkohol von 80 Proc. ausgezogen. Die grünliche, im reflectirten Lichte blau schillernde Tinctur unterwirft man der Destillation, bis der größte

¹⁾ Hausmann, Geschichte der Nielloarbeit in Karsten's und Dechen's Archiv 1849 S. 432, und in Dingler's polytechnischem Journal 114, S. 292.

²⁾ Jahrb. f. prakt. Pharmacie 1841, S. 385.

Theil des Weingeistes übergangen ist. In der Retorte bleibt eine ölige Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten sondert, wovon die untere braun, die obere grün gefärbt ist. Man scheidet sie mittelst des Scheidetrichters. Die braune Schicht enthält das Nigellin. Sie wird durch Abdampfen völlig von Weingeist befreit und hierauf mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr auszieht. Den Rückstand mischt man mit dem zwölffachen Volum Wasser; wodurch Harz abgeschieden wird. Die wässerige Lösung wird alsdann mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Abdampfen bleibt eine extractartige Masse, die nochmals mit Alkohol von 90 Proc. behandelt wird. Beim Verdunsten der alkalischen Lösung bleibt das Nigellin zurück.

Es hat die Consistenz des venetianischen Terpentins, sieht gelblich aus, riecht schwach nach Schwarzkümmel und schmeckt stark bitter. In Wasser und Weingeist ist es in jedem Verhältniss löslich, in Aether löst es sich nicht. Jene Lösungen reagiren schwach und vorübergehend sauer. Bei starker Erhitzung entzündet es sich und brennt unter Aufblähen mit heller Flamme, wobei sich ein scharfer Geruch verbreitet. Es bleibt nur eine Spur Asche zurück. Ohne Zersetzung lässt sich das Nigellin nicht destilliren. An der Luft färbt es sich nach und nach braunroth. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann braune Flecken ab. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine rothbraune Flüssigkeit, die durch Zusatz von kohlensaurem Kali erst rosenroth wird, dann grün zu schillern beginnt. Kalte Salpetersäure löst es mit rothbrauner Farbe, beim Kochen bildet sich Oxalsäure und ein gelber Körper. Brechweinstein, essigsäures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Jodtinctur zeigen keine Reaction auf Nigellin; Eisenchlorür fällt langsam einige weisse Flocken. Auch mit Bleiessig entsteht erst nach einiger Zeit ein pulveriger Niederschlag, ebenso mit Silberlösung ein Niederschlag von reducirtem Silber. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Sublimat bewirken sogleich reichliche Niederschläge, Galläpfeltinctur bildet erst nach und nach einen gelben, flockigen Niederschlag. Sehr verdünnte Nigellinlösungen zeigen auf Zusatz von Alkalien oft ein sehr schönes Schillern, doch scheint dies von einer Verunreinigung herzurühren. Eine Auflösung von Nigellin in Aetzkali wird beim Erhitzen dunkelbraun und bildet einen huminähnlichen Niederschlag.

Wp.

Nigrin, eine durch ihre schwärzliche bis schwarze Farbe charakterisirte Varietät des Rutil (s. d.), welche sich durch ihren beträchtlichen, bis 14,2 Proc. betragenden Eisenoxydul-Gehalt auszeichnet ¹⁾.

Th. S.

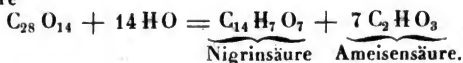
Nigrinsäure. Eine humusartige Säure, von Löwig und Weidmann 1840 entdeckt; sie entsteht, wenn die braune alkalische Lösung von der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther mit Wasser zusammengebracht wird.

Die Nigrinsäure ist $= \text{HO} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_7 \text{O}_7$.

Die braune alkalische Lösung, welche durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther entsteht, enthält nach dem Abdestilliren von Kohlensäureäther eine Verbindung von Natron mit Kohlen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 183.

stoff und Sauerstoff im Verhältniss von 2 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Wasserstoff. Beim Hinzutreten von Wasser nimmt dieses Kohlenstoffsuboxyd die Elemente von Wasser auf und zerfällt in Nigrinsäure und Ameisensäure



Zur Darstellung der Nigrinsäure wird die angegebene schwarze alkalische Lösung mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, und das schwarze Bleisalz, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die erhaltene gelbliche Lösung wird in flachen Gefäßen langsam an der Luft verdampft, wobei sie sich braun färbt, und ein schwarzes Pulver, Nigrinsäure, sich abscheidet. Der eingedampfte Rückstand hinterläßt beim Behandeln mit Wasser die Nigrinsäure, von der sich bei wiederholtem Abdampfen der braunen Lösung noch mehr bildet; der erhaltene pulverige Körper wird zuerst mit Wasser, dann getrocknet mit Aether ausgezogen, und der unlösliche Rückstand in Weingeist gelöst, welche Lösung beim Verdunsten die Nigrinsäure als ein amorphes, schwarzes Pulver zurückläßt; sie ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich aber leicht in Weingeist, und diese Lösung röthet schwach Lackmus.

Wird eine weingeistige Lösung der Nigrinsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entfärbt sich beim Stehen in einer gut verschlossenen Flasche die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel; die Nigrinsäure ist hiebei in einen in Wasser löslichen Körper verwandelt worden, sey es durch Abgeben von Wasserstoff, oder durch Aufnahme von Sauerstoff. Wird die entfärbte Lösung schnell an der Luft eingedampft, so entsteht zuerst ein in Wasser unlöslicher, aber in Aether löslicher Körper, und erst durch weitere Oxydation, bei wiederholtem Abdampfen an der Luft, entsteht die schwarze, in Wasser und in Aether unlösliche Nigrinsäure.

Von den nigrinsäuren Salzen ist nur das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz in Wasser löslich; die Lösungen sind im concentrirten Zustande schwarz, verdünnt braun, beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirte Massen. Das Bleisalz $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7$ ist in Wasser unlöslich.

Fe.

Nihilum album, Pompholyx, weißes Nichts, ist ein unreines Zinkoxyd, welches sich nebst der sogenannten Tutia beim Schmelzen der Zinkerze und bei der Messingbereitung an die Wände der Oefen anlegt. Es bildet eine weiße, leichte, lockere Masse und wird noch hin und wieder in Salben als äußerliches Arzneimittel angewendet. Nicht selten kommt es verfälscht vor, zuweilen enthält es sogar keine Spur Zinkoxyd.

Wp.

Ninaphtas, Ninaphtes u. s. w. Die Bezeichnung des Naphthylnitriür nach Laurent.

Fe.

Niobium, ein im Jahre 1844 von H. Rose ¹⁾ in einem bayerischen Minerale, dem Tantalit, oder Columbit von Bodenmais entdecktes Metall, welches seitdem noch in anderen Mineralien, z. B. im ame-

¹⁾ Annalen der Physik, Bd. 63, S. 317; Bd. 69, S. 117; Bd. 71, S. 151; Bd. 74, 85 u. 285.

rikanischen und sibirischen Columbit, im Samarskit, und Aeschynit aufgefunden worden ist. Der Name ist von Niobe, der Tochter des Tantalus hergenommen, um damit die Aehnlichkeit des Metalls mit dem Tantal anzudeuten, mit welchem das Niobium bislang verwechselt worden war, obwohl man bereits wusste, dass der amerikanische und bayerische Columbit oder Tantalit sich im specif. Gewicht von dem finnländischen, welcher wirkliches Tantal enthält, unterscheidet. Zeichen Nb. Atomgewicht nicht bestimmt.

Das Niobium findet sich in den obigen Mineralien als Säure nebst Wolframsäure und der Säure eines anderen, auch von Rose entdeckten Metalls, des Pelopiums.

Die Darstellung des Niobiums ist von Rose in folgender Weise angegeben: Chlornibium (s. weiter unten) wird einem Strome von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt. Unter Absorption des letzteren nimmt es eine gelbe Farbe an und erhitzt sich. Erhöht man nun die Temperatur, so wird sogleich Chlorammonium gebildet und Niobium reducirt. Es stellt so ein schwarzes Pulver dar, welches anfängt sich in dem Waschwasser aufzuschlämmen, sobald dieses keinen Salmiak mehr aufgelöst enthält. Durch einige Tropfen Alkohol kann dies verhütet werden.

Von den Eigenschaften des Niobiums ist sonst weiter nichts bekannt, als dass es, an der Luft erhitzt, unter starkem Glühen zu weißer Niobsäure verbrennt und in allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich ist. Nur von einem Gemisch aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Stickstoffoxyd aufgelöst.

Verbindungen des Niobiums.

Von den Verbindungen des Niobiums mit anderen Elementen sind bis jetzt nur wenige untersucht.

Niobchlorid. Die Darstellung desselben geschieht auf folgende Art: die sehr fein gepulverten und geschlämmten niobhaltigen Mineralien (s. oben) werden im Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen. Darauf behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, wodurch die elektropositiven Metalloxyde, Eisenoxydul, Manganoxydul etc., in Verbindung mit Schwefelsäure aufgelöst werden, während die elektronegativen, Niobsäure, Pelopsäure und Wolframsäure, ungelöst zurückbleiben. Dieser Rückstand wird mit Ammoniak und Schwefelammonium übergossen. Von einer Spur Eisen, welches der Wirkung des schwefelsauren Kalis entgangen ist, schwärzt es sich, zugleich löst das Schwefelammonium etwas Schwefelzinn auf. Das schwarze Schwefeleisen zieht man mit Salzsäure aus. Der so gereinigte Rückstand der metallischen Säuren wird hierauf mit Kohle gemengt, und in einer Kugelförhe bei höherer Temperatur mit Chlorgas behandelt, nachdem zuvor die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure vertrieben worden ist. Zuerst verflüchtigt sich rothes Wolframchlorid, dann kommt ein Sublimat, bestehend aus Pelop- und Niobchlorid. Durch Behandlung mit Wasser führt man beide in die entsprechenden Säuren über und unterwirft diese abermals dem Glühen mit Kohle in Chlorgas. Es ist schwierig, eine völlige Trennung der Chloride zu erreichen. Das gelbe, leicht schmelzbare Pelopchlorid ist zwar flüchtiger als das Niobchlorid und kann deshalb durch allmäh-

liges gelindes Erhitzen von demselben abgetrieben werden, es bildet sich aber später und bei höherer Temperatur als dieses, und daher kommt es, dass das durch Erhitzen gereinigte Niobchlorid zuletzt immer wieder durch später erzeugtes Pelopchlorid verunreinigt wird.

Das mit Berücksichtigung dieser Umstände möglichst rein dargestellte Niobchlorid hat folgende Eigenschaften: es ist, wie schon die Darstellung zeigt, flüchtig. Bei der Behandlung mit vielem kochenden Wasser wird es zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet und Niobsäure, dem Chlorsilber ähnlich, in weissen Flocken auscheidet. In kalter Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich und giebt damit keine Gallerte, wie Tantal- und Pelop-Chlorid. Fügt man Wasser hinzu, so scheidet sich Niobsäure aus, und nur ein sehr kleiner Theil derselben geht in die Flüssigkeit über. Kochende Salzsäure wirkt zwar auch nicht auflösend auf das Niobchlorid, aber bei Verdünnung mit Wasser löst sich alles auf und auch beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich keine Niobsäure ab. Dies geschieht erst durch Zusatz von Schwefelsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorniobium beim gelinden Erwärmen vollkommen klar aufgelöst. Die Auflösung trübt sich nicht durch Kochen oder beim Verdünnen mit kaltem Wasser, wohl aber, wenn sie im verdünnten Zustande gekocht wird. Hierdurch scheidet sich Niobsäure ab und zwar vollständig.

Aetzkali löst das Niobchlorid in der Kälte vollständig, kohlensaures Kali erst beim Kochen.

Niobsäure. Die Niobsäure entsteht, wenn metallisches Niobium an der Luft erhitzt wird, oder aus dem Chlorid, wie schon angegeben ist, durch Behandlung desselben mit kochendem Wasser, im letzteren Falle als Hydrat. Nimmt man diese Behandlung gleich nach Darstellung des Chlorids vor, so erhält man sie im amorphen Zustande von voluminöser Beschaffenheit. Im krystallinischen Zustande wird sie gewonnen, entweder wenn das frisch bereitete Chlorid längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt ist, wobei es langsam Wasser anzieht und unter Entwicklung von Salzsäure in krystallisirte Niobsäure übergeht, die dann noch von einem Rest anhängender Salzsäure befreit werden muss, oder wenn man die amorphe Säure eine Zeitlang in die heftigste Glühhitze des Porcellanofens bringt. Merkwürdiger Weise hat die amorphe Säure eine bedeutend höheres specif. Gewicht, als die krystallinische. Bei jener ist es nämlich = 5,254 bis 5,262, bei dieser = 4,602, bei der sich allmählig an feuchter Luft bildenden krystallinischen Modification = 4,664. Demnach differiren die Dichtigkeiten um ein Achtel.

Die Niobsäure ist weiss, beim Glühen wird sie stark gelb und zeigt eine Feuerscheinung. Die gelbe Farbe verschwindet beim Erkalten wieder. Setzt man Niobsäure unter starker Erhitzung einem Strome von Wasserstoffgas aus, so wird sie zwar reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an, allein die Reduction ist nur ganz oberflächlich, da die Schwärzung beim Glühen an der Luft sehr leicht wieder verschwindet und darnach eben keine Gewichtszunahme bemerklich ist. Besser gelingt die Reduction durch Glühen der Niobsäure im Ammoniakgas, was man an dem gebildeten Wasser erkennt.

In Schwefelwasserstoffgas erhitzt, verwandelt sich die Niobsäure, unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel, in schwarzes Schwefelniob.

Schmilzt man geglühte Niobsäure im Silbertiegel mit Kalihydrat

oder kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man eine klare, geschmolzene Masse, welche sich in Wasser ohne Rückstand auflöst. Diese Auflösung enthält indess kein reines niobsaures Kali; wenn kohlensaures Kali angewendet wird, bekommt man ein krystallisirtes Doppelsalz aus kohlensaurem und niobsaurem Kali. Anders verhält es sich mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron. Das beim Schmelzen mit diesen sich bildende niobsaure Salz ist nämlich in einem Ueberschuss derselben unlöslich. Erst wenn man durch kleine Portionen Wasser den Ueberschuss entfernt hat, bekommt man eine klare Auflösung, die sich aber durch Zusatz von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron sogleich wieder trübt. Bei sehr vorsichtigem Zusatz kann man reines niobsaures Natron in schönen Krystallen erhalten. Diese sind in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Die Auflösung kann ohne Zersetzung gekocht, ja selbst abgedampft werden. Bei einem, den Siedpunkt des Wassers nicht übersteigenden Hitzgrade lassen sich die Krystalle vom Krystallwasser befreien.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas über rothglühendes niobsaures Natron, so wird dasselbe zwar schwarz von gebildetem Schwefelniob, aber es entsteht kein Schwefelsalz. Bei Behandlung der Masse mit Wasser löst sich Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium auf und schwarzes, krystallinisches Schwefelniob bleibt zurück. Letzteres wird nicht gebildet, wenn man der glühenden Masse einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugesetzt hat. Wasser lässt dann saures, niobsaures Natron vollkommen weiß zurück.

Eine mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Auflösung von niobsaurem Natron oder Kali giebt mit Galläpfeltinctur einen dunkel-oranienrothen, Ferrocyankalium einen rothen Niederschlag.

Die niobsauren Alkalien werden durch Salmiak und schwefelsaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Alkali wieder auf und entsteht gar nicht, wenn die Lösung zuvor alkalisch gemacht worden war. Leitet man Kohlensäure in die Auflösung der niobsauren Alkalien, so entsteht erst nach sehr langer Zeit ein Niederschlag, der schon durch Zusatz von Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Niobsäure lässt sich durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali leicht zu einer vollkommenen klaren Flüssigkeit auflösen, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch sehr langes Waschen lässt sich aus dieser alles schwefelsaure Kali und alle Schwefelsäure entfernen, so dass reine Niobsäure zurückbleibt.

Stellt man eine Zinkstange in eine mit etwas Salzsäure angesäuerte Auflösung von niobsaurem Alkali, so nimmt die abgeschiedene Niobsäure alsbald eine schöne blaue Farbe an, die allmählig schmutzig wird und in Braun übergeht.

Vor dem Löthrohr zeigt die Niobsäure folgendes Verhalten: in der äußeren Flamme löst sie sich im Phosphorsalz zu einem klaren, farblosen Glase auf, welches auch in der inneren Flamme so bleibt, wenn der Zusatz von Niobsäure nicht sehr bedeutend ist. Erhöht man denselben nach und nach, so erhält man in der inneren Flamme eine violette, zuletzt schön blaufarbte Perle, die sich in der äußeren Flamme nicht farblos blasen lässt. Mit Eisenvitriol wird die Perle in der inneren Flamme tief blutroth. Von Borax wird die Niobsäure klar aufgelöst. Bei größerem Zusatz kann das Glas unklar geflattert, darnach aber wieder klar geblasen werden. Vermehrt man die Menge der Niobsäure so be-

trächtlich, dass das Glas, in der äusseren Flamme behandelt, beim Erkalten von selbst unklar wird, so nimmt es in der inneren Flamme eine violette oder bläulichgraue Farbe an.

Wp.

Nitracrol s. Choloidinsäure Suppl.

Nitran nennt Graham ein hypothetisches Radical nach der Formel NO_6 , welches, mit 1 At. Wasserstoff verbunden, die concentrirteste wasserhaltige Salpetersäure darstellt. $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$, die gewöhnliche Formel der wasserhaltigen Salpetersäure, ist $= \text{H} \cdot \text{NO}_6$, d. h. Nitranwasserstoffsäure. — Die Verbindungen jenes Radicals heissen Nitranide.

Durch die Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure verliert jene Hypothese ihren Werth.

Wp.

Nitranide s. d. Art. Nitran.

Nitranidin syn. mit Xyloidin.

Nitricum nannte Berzelius einen hypothetischen Körper, welcher, nach seiner Meinung, mit Sauerstoff verbunden den Stickstoff bildete. Diese Ansicht ist jetzt aufgegeben.

Wp.

Nitrile, Nitryle ¹⁾, sind Stickstoffverbindungen, nach der Formel $\text{C}_n \text{H}_m \text{N}$ ¹⁾ zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Ammoniaksalzen oder den Amiden der Säuren, $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$, unter Abscheidung von 4 Aeq. oder 2 Aeq. Wasser: $(\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3) - 4 \text{HO}$ oder $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_n \text{H}_m \text{O}_2) - 2 \text{HO} = \text{C}_n \text{H}_m \text{N}$. Die Abscheidung des Wassers erfolgt zuweilen durch bloßes Erhitzen des Ammoniaksalzes für sich (Benzonitril, Cuminonitril), theils erst beim Behandeln der Salze oder der Amide mit wasserfreier Phosphorsäure (Acetonitril), oder wenn die Dämpfe der genannten Verbindungen über glühenden Kalk oder Baryt geleitet werden.

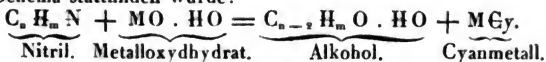
Identisch mit den Nitrilen, welche aus den Ammoniaksalzen der Säuren ($\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$) erhalten werden, sind die Cyanverbindungen der Aetherradiale ($\text{C}_{n-2} \text{H}_m$), welche 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten als die Säuren der Ammoniaksalze; so ist das Acetonitril ($\text{C}_4 \text{H}_3 \text{N}$) identisch mit dem Cyanmethyl ($\text{C}_2 \text{H}_3 \text{Cy}$). Hiernach entstehen die Nitrile also auch durch Verbindung von Cyan mit den Aetherradicalen, so bei der Destillation von einem ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium.

Bis jetzt kennen wir nur Nitrile der Säuren $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$.

Die Nitrile sind flüchtige Körper, ihr Siedepunkt liegt um 49° bis 50° niedriger als der der Säuren, woraus sie entstanden sind. Sie zerfallen bei Einwirkung starker Basen oder Säuren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Ammoniak und die Säure $\text{C}_n \text{H}_m \text{O}_3$; die Producte sind dieselben, ob das Nitril aus dem Ammoniaksalz der Säure selbst, oder aus dem Aetherradical ($\text{C}_{n-2} \text{H}_m$) durch Vereinigung mit Cyan gebildet ist. Der Benzonitril ($\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{N}$) zerfällt in Benzoesäure ($\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_3$) und Ammoniak; das Acetonitril oder Cyanmethyl ($\text{C}_4 \text{H}_3 \text{N}$) giebt Essigsäure ($\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$) und Ammoniak; das Cyanamyl (Capronitril) giebt Capronsäure ($\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_3$) und Ammoniak. Es ist noch ungewiss, ob es gelingen wird, wie Dumas glaubte, bei dieser Zersetzung der Nitrile durch eine Base, auf der einen Seite ein Cyanmetall, auf der ande-

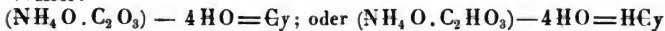
¹⁾ m ist hier zuweilen n — 1, kann jedoch auch einen anderen Werth haben.

ren Seite einen Alkohol zu erhalten, eine Zersetzung, die nach folgendem Schema stattfinden würde:



Kalium zersetzt die meisten Nitrile unter Bindung von Cyankalium und Abscheidung von Aethyl, Methyl u. s. w., welche letztere aber häufig in Wasserstoff und Kohlenwasserstoff zerfallen.

Das Benzonitril wird nicht leicht durch Kalium zersetzt. Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einigen Nitrilen; die Verbindungen sind in der Zusammensetzung analog den Amiden, in denen aber der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. — Dem Verhalten nach, so wie nach der Entstehung, sind Cyan und Cyanwasserstoff die Anfangsglieder der Reihe der Nitrile, sie entstehen durch Zersetzung von oxalsaurem oder Ameisensaurem Ammoniak in der Hitze, unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:

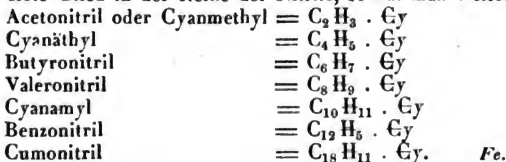


Oxals. Ammoniak.

Ameisens. Ammoniak.

Dem Verhalten wie der Entstehung nach, muss man aber auch die Nitrile als Cyanverbindungen betrachten, worauf Frankland, Kolbe und Dumas aufmerksam gemacht haben. Hierfür spricht die Identität des aus essigsäurem Ammoniak dargestellten Acetonitrils ($C_4 H_3 N$) mit dem Cyanmethyl ($C_2 H_3 \text{Cy}$), das Zerfallen des Cyanäthyls ($C_4 H_5 \text{Cy}$) in Propionsäure ($C_6 H_5 O_3$) und Ammoniak, des Cyanamyls ($C_{10} H_{11} \text{Cy}$) in Capronsäure ($C_{12} H_{11} O_3$) und Ammoniak. Diesem Verhalten nach betrachtet Kolbe weiter die Säuren $C_n H_m O_3$ (die fetten Säuren, die Benzoësäure, Cuminsäure u. s. w.) als die Oxyde kohlenstoffgepaarter Radicale von der allgemeinen Formel: $(C_{n-1} H_m)^{\cdot} C_2$.

Betrachtet man die Nitrile als Cyanverbindungen, und Cyanwasserstoff als das erste Glied in der Reihe der Nitrile, so hat man weiter:



Nitrobenzid s. Benzol, Abkömmlinge.

Nitrobenzinsäure s. Benzoësäure, Substitutionsproducte.

Nitrobenzol, -phenylsäure, -salicylsäure etc.

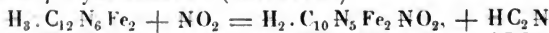
¹⁾ Literatur. Fehling: Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX, S. 91; Pharm. Centralbl. 1844, S. 135. — Frankland und Kolbe: Annal. der Chem. u. Pharm. LXV, S. 288; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 301; Pharm. Centralbl. 1847, S. 810; Philosoph. Magaz. [3] XXXI, p. 266; Chem. society Mem. III, p. 386; Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XIV, p. 294. — Dumas: Compt. rend. de l'acad. XXV, p. 383, 442, 473, 656; Pharm. Centralbl. 1847, S. 813, 824; und 1848, S. 121; Annal. der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 332. — Cahours: Compt. rend. de l'acad. XXVII, p. 239; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 334; Pharm. Centralbl. 1848, S. 780. — Brazier u. Gossleth: Annal. der Chem. u. Pharm. LXXV, S. 250; Pharm. Centralbl. 1851, S. 289.

s. unter Benzol, Phenylsäure, Salicylsäure, Substitutionsproducte derselben.

Nitrochloroniceinsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloroniceinsäure entstandene Nitrosäure (s. unter Niceinsäure: Chloroniceinsäure, Verwandlungen durch Salpetersäure).

Nitrochloronicein entsteht bei der Behandlung von Chloronicein (s. unter Niceinsäure: Chloroniceinsäure, Verwandlungen durch Baryt) mit Salpetersäure.

Nitroferrocyanide. Nitroprusside¹⁾. Diese Verbindungen sind zuerst von Playfair 1849 rein dargestellt worden. Das in denselben enthaltene gemeinschaftliche Radical ist höchst wahrscheinlich, nach Gerhardt, $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2$; es verbindet sich mit 2 Aeq. Wasserstoff oder 2 Aeq. Metall, so dass die Verbindungen $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 \text{R}_2$ sind. Seine Wasserstoffverbindung entsteht durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die entsprechende Ferridcyanverbindung und zwar, indem 1 Aeq. Ferridcyanwasserstoff sich mit 1 Aeq. Stickoxyd zerlegt, unter Bildung von 1 Aeq. Nitroferrocyanwasserstoff und 1 Aeq. Cyanwasserstoff (Gerhardt).



Ferridcyanwasserstoff. Nitroferrocyanwasserstoff. Blausäure.

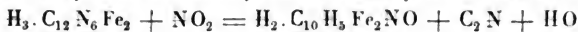
Playfair hatte für das Nitroferrocyan die weniger wahrscheinliche Formel: $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{N}_3 \text{O}_3 + 5 \text{R}$ gegeben, und glaubte diese Verbindungen betrachten zu können als Ferrocyanide enthaltend, in welchen der fünfte Theil des Cyans durch Stickoxydul ersetzt ist: $(\text{Fe}_5 \frac{\text{Cy}_{12}}{\text{NO}})_3$.

Diese Formel stimmte nach seiner Ansicht am besten mit seinen Analysen. Er hält jedoch selbst für sehr möglich, dass sich die einfachere

Formel $(\text{Fe}_2 \frac{\text{Cy}_5}{\text{NO}})$ als richtig erweisen würde. Diese letztere unterscheidet sich von der Formel Gerhardt's nur durch 1 Aeq. Sauerstoff, oder dadurch, dass nach Gerhardt's Formel in der Verbindung 1 Aeq. Stickoxyd, nach Playfair 1 Aeq. Stickoxydul enthalten ist. Kyd bestätigte die einfachere Formel Playfair's durch eine Analyse des Nitroferrocyanatriums. Wir dürfen wohl die ursprüngliche Formel Playfair's, als wenig wahrscheinlich, bei Seite lassen, dann haben wir für Nitroferrocyan: $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}$ (Playfair und Kyd) oder: $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2$ (Gerhardt). Welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, geht aus dem vorhandenen Analysen nicht unzweifelhaft hervor, da die Verbindungen mehr oder weniger leicht sich zersetzen und man daher nicht sicher ist, dass sie ganz frei von fremden Beimengungen sind.

¹⁾ Literatur. Playfair: Philosoph. Transactions 1849, II, p. 477. Philosoph. Magazine [3], XXXVI, p. 197, 271, 348. Annalen der Chemie u. Pharm. LXXIV, S. 317. Journ. für prakt. Chem. I, S. 36. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849, S. 292. Laurent et Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 170 u. 262. — Gerhardt: Laurent et Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 147. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849, S. 300. — Kyd: Annalen der Chemie und Pharm. LXXIV, S. 340. Philosoph. Magazin XXXVII, S. 289. — Journal für prakt. Chem. LI, S. 313. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850, S. 339. — Barreswil: Journ. de pharm. et de Chimie [3] XVII, p. 441. Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850, S. 339.

Doch stimmt die Gerhardt'sche Formel besser mit den vorhandenen Analysen als die zweite; ist sie die richtige, so muss sich Blausäure neben Nitroferrocyanwasserstoff bilden; Playfair hat nur die Bildung von Cyan, Cyansäure und Stickgas bemerkt, das müssten dann secundäre Zersetzungsproducte seyn. Wäre die zweite Formel von Playfair und Kyd die richtige, so müsste sich aus Ferridcyanwasserstoff und Stickoxyd nur Nitroferrocyanwasserstoff, Cyan und Wasser bilden:



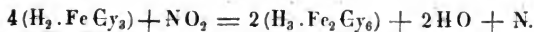
Ferridcyanwasserstoff. Nitroferrocyanwasserstoff.

Weitere Untersuchungen, besonders über die Zerlegungsproducte, müssen erst die Formel unzweifelhaft feststellen. Da die Gerhardt'sche Formel den vorhandenen Analysen am besten entspricht, so stellen wir dieselbe als die wahrscheinlichere voran.

Dass Salpetersäure verändernd auf Ferrocyanverbindungen einwirkt, war schon früher bemerkt worden; Thomson beobachtete zuerst, dass gelbes Blutlaugensalz, mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, dasselbe zerlege unter Entwicklung von Stickstoff, Stickoxyd, Kohlensäure und Cyan, während die rückständige Lösung ein Eisenoxysalz und salpetersaures Kali enthält. Döbereiner gab an, dass Blutlaugensalz, mit nicht zu starker Salpetersäure erhitzt, vor der vollständigen Zersetzung eine kaffeebraune Flüssigkeit gebe, die Eisenoxysalze blau fälle. — L. Gmelin studirte die Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanalkalium näher; er fand, dass die unter Entwicklung von Cyan und Kohlensäure sich bildende dunkelbraune Lösung neben Salpeter einen eigenthümlichen, beim Verdampfen als braunes Extract zurückbleibenden Körper enthält; er bemerkte, dass die Lösung, mit Alkali neutralisirt, nach dem Absetzen des Eisenoxhydrodrats, durch ein Schwefelalkalimetall eine prächtige Purpurfarbe, die später in Blau übergeht, bekommt; dass ferner die alkalische Flüssigkeit auch durch schweflige Säure röthlich gefärbt werde. Auch Campbell versuchte die Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz, er bemerkte nur die Entwicklung von Cyan und Stickoxydgas; Smee endlich fand, dass bei der Einwirkung der Säure auf das genannte Salz Ferridcyanalkalium entstehe.

Playfair hat durch seine Versuche dargethan, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanalkalium in der Wärme sich im Anfang neben Cyan und Kohlensäure auch Stickoxydgas bildet, dass später aber nur die beiden ersten Gase sich entwickeln. Stickoxydgas wirkt auf Ferrocyanalkalium oder ähnliche Ferrocyanverbindungen nicht ein, wenn nicht vorher eine Säure zugesetzt ist, welche die Base aufnimmt und freie Ferrocyanwasserstoffsäure erzeugt, die dann von Stickoxyd leicht zersetzt wird. Auch von Cyankalium wird das Stickoxydgas aufgenommen, es bildet sich eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Ferrocyanverbindung giebt, die mit löslichen Schwefelmetallen eine prächtige Purpurfarbe annimmt.

Wird Stickoxydgas in eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure geleitet, so entsteht zuerst, unter Entwicklung von Stickstoff, Ferridcyanwasserstoff:



Ferrocyanwasserstoff.

Ferridcyanwasserstoff.

Diese Lösung fällt die Eisenoxydulsalze blau und färbt die Eisenoxydsalze, ohne sie zu fällen. Wird weiter Stickoxyd in diese Lösung geleitet, so nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Färbung an, der Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen ist weniger intensiv blau und zuletzt nur hellröthlich (lachsfarben); die mit Alkali neutralisirte Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Salz und Nitroferrocyanmetall. Wie das Stickoxyd die Ferridcyanwasserstoffsäure zersetzt, ist früher besprochen. Barreswill meint, dass nicht Stickoxyd, sondern salpetrige Säure bei dieser Reaction auf das Ferrocyankalium zersetzend einwirke.

Die vortheilhafteste Methode der Darstellung ist immer durch Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Ferrocyankalium. Käufliche Salpetersäure wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und von dieser Säure dann so viel, als zur Sättigung von 63 Theilen trockenem kohlensauren Natron erforderlich ist, auf einmal zu 100 Thln. gepulvertem krystallisirten Blutlaugensalz gegossen (dies entspricht 5 Aeq. Säure auf 2 Aeq. Salz). Die Mischung nimmt ein milchiges Ansehen an, erwärmt sich und muss deshalb sorgfältig abgekühlt werden; das Salz löst sich mit kaffeebrauner Farbe auf und es findet eine reichliche Gasentwicklung Statt von Cyan und Kohlensäure, zuerst auch von Stickoxyd. Sobald das Salz gelöst ist, wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, bis sie mit Eisenvitriol einen dunkelgrünen oder bläulichen Niederschlag giebt. Man lässt sie sodann langsam erkalten; dabei krystallisirt salpetersaures Kali; mit Oxamid gemengt, aus. Die kaffeebraune Mutterlauge wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann gekocht, wobei ein grünlicher oder braun gefärbter Niederschlag sich abscheidet; das Filtrat ist rubinroth und enthält jetzt salpetersaures Natron neben Nitroferrocyanatrium, die sich durch Krystallisiren trennen lassen.

Statt mit kohlensaurem Natron kann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt werden, wenn man das Kalisalz darstellen will, was aber weniger gut krystallisirt. Kaustische Alkalien zum Sättigen anzuwenden, ist unzweckmässig, weil ein Ueberschuss derselben beim Kochen zersetzend auf das Nitroferrocyanatrium einwirkt. Auch weniger als 5 Aeq. Salpetersäure (auf 2 Aeq. Ferrocyankalium) bewirken die angegebene Zersetzung, selbst bei 1 Aeq. Salpetersäure erhält man noch Nitroferrocyanmetall, und sogar mehr als $\frac{1}{5}$ von dem, was bei Anwendung von 5 Aeq. Salpetersäure sich bildet; die absolut grösste Ausbeute in Bezug auf das verwendete Blutlaugensalz erhält man jedoch bei Anwendung von 5 Aeq. Säure.

Bei Anwendung der grösseren Menge Säure bildet sich viel mehr Kohlensäure, aber weniger Oxamid, als wenn weniger Säure genommen wird.

Wie aus dem Ferrocyankalium, wird auch aus dem Ferridcyankalium durch Einwirkung von Salpetersäure Nitroferrocyan gebildet.

Die Eigenschaften des Nitroferrocyan sind sehr charakteristisch, und diese Verbindungen daher leicht zu erkennen; die Verbindungen des Radicals mit Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium sind rubinroth und mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich; diese Lösungen werden durch Alkohol nicht gefällt, die wässerigen Lösungen werden nicht durch die Salze von Quecksilberoxyd, Zinnoxidul, oder Eisenoxyd niedergeschlagen; basische Bleisalze fällen sie weifs, Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalze röthlich weifs, Kobaltoxydulsalz fleisch-

farbig, Nickeloxydulsalz schmutzig weifs und Kupferoxydsalz hellgrün.

Einige Nitroferrocyanverbindungen sind sehr beständig, ihre Lösungen werden weder an der Luft, noch bei Einwirkung von Wärme zersetzt, andere sind viel zersetzbarer; die Lösungen der Nitroferrocyanide von Ammonium, Baryum oder Calcium zersetzen sich langsam schon in der Kälte, schnell in der Wärme, wobei die Zersetzungsproducte zum Theil von dem noch unzersetztem Salz in Lösung erhalten werden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die löslichen Nitroferrocyanide unter Abscheidung von Berlinerblau und Schwefel, und Bildung einer eigenthümlichen Schwefelverbindung. Auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalls erhalten die gelösten Salze eine prächtige Purpurfarbe, welche sie leicht, selbst in geringer Menge, erkennen lässt, da die Färbung auch in grosser Verdünnung noch sichtbar ist. Durch diese intensive Färbung sind die Nitroferrocyanide das empfindlichste Reagens zur Erkennung selbst geringer Mengen von löslichen Schwefelmetallen; doch verschwindet die Purpurfarbe bald, da die Verbindung, die dieser Farbe angehört, sehr unbeständig ist. Man kann dieselbe in fester Form erhalten, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von Nitroferrocyanatrium mit dem 5 bis 6fachen Volum Alkohol versetzt und mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium gefällt wird. Es scheiden sich am Boden der Lösung ölarartige Tropfen ab; diese werden einige Mal mit Alkohol abgewaschen und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande ist die Masse, wenn unzersetzt, schön blau; beim Trocknen in der Wärme zersetzt der Körper sich jedesmal, zuweilen selbst auch beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; die zersetzte Masse ist ein schmutziggrünes Pulver; die unzersetzte blaue Masse löst sich mit blauer Färbung in Wasser. Diese Verbindung enthält $\text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_4 \text{S Na}_3 \text{H}_2$, danach kann man sie wohl ansehen als eine Verbindung von 1 Aeq. Nitroferrocyanatrium mit Schwefelnatrium und 2 Aeq. Wasser:



Da, nach Gregory's, Beobachtung Schwefelstickstoff durch ätzende Alkalien vorübergehend amethystartig gefärbt wird, so könnte hiernach die Schwefelverbindung möglicherweise den Schwefel als Schwefelstickstoff enthalten, und wäre dann: $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NSO} + \text{NaO} + 2 \text{HO}$ (Playfair).

Die schön gefärbte Lösung dieser Verbindung wird durch Eisenoxydulsalze prächtig purpurfarben gefällt, der Niederschlag zersetzt sich aber beim Auswaschen; Bleisalze fällen die Lösung der Natriumverbindung bräunlichgelb, Kupfersalze braun, die Niederschläge sind schon Zersetzungsproducte.

¹⁾ Diese Formel passt auf die gefundenen Zahlen besser, als die Formel von Playfair mit Fe_3 , oder die von Kyd (mit NO statt NO_2), die obige Formel giebt:

Berechnet:	Gefunden:
Fe_2 17,6	16,8
C_{10} 18,8	17,0 bis 17,5
N_6 26,3	
Na_3 21,6	21,3 bis 23,8
S 5,0	5,5 bis 5,9
H_2 0,6	0,7 bis 0,8
O_4 10,1	

100,0

Die wässrige Lösung des Nitroferrocyan-Schwefelnatriums färbt sich bald roth, es fällt dann Eisenoxydhydrat und Schwefel nieder, und die entfärbte Flüssigkeit enthält Ferrocyanatnatrium, Schwefelcyannatrium und salpetrigsaures Natron, zugleich entsteht Ammoniak, Blausäure und etwas Stickstoffgas; die in der Kälte langsam stattfindende Zersetzung geht beim Kochen augenblicklich vor sich.

Kaustisches Kali oder Natron zersetzt das Nitroferrocyanid, die Lösung wird orange und enthält ein basisches, leicht zerlegbares Nitroferrocyanid; sie zersetzt sich beim Kochen vollständig unter Bildung von Ferrocyanmetall, salpetrigsaurem Alkali und Stickstoff.

Ammoniak zersetzt auch die neutralen Nitroferrocyanide schon in der Kälte, dabei bildet sich eine schwarze, unlösliche Verbindung und Stickgas entweicht.

Berlinerblau löst sich in manchen Nitroprussidsalzen mit blauer Farbe; im Ueberschuss entzieht es den Lösungen einen Theil des gelösten Salzes; durch Kochen mit Wasser wird dieses Salz ihm wieder entzogen.

Schweflige Säure, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze zeigen keine merkliche Reaction auf die Nitroprusside; auch ein Strom von Chlorgas scheint die Lösungen nicht zu verändern; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie jedoch vollständig, es zeigt sich dabei während der Einwirkung die purpurne Färbung, wie sie durch Schwefelalkalimetalle hervorgebracht wird.

Nitroferrocyanammonium: $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 5 \text{ aq.}$ Die Ammoniumverbindung wird durch Versetzen des Nitroferrocyan-eisens mit Ammoniak erhalten, es scheidet sich Eisenoxyd ab und etwas Stickstoff entweicht; die rothe Lösung giebt beim Abdampfen unter der Luftpumpe ein schwierig krystallisirbares Salz, wahrscheinlich Nitroferrocyanammonium, das auch getrocknet in der Wärme sich leicht zersetzt und blau wird; dieses Salz konnte so nicht rein genug zur Analyse erhalten werden. — Wird die Lösung desselben erhitzt, so scheidet sich etwas Berlinerblau ab und aus dem Filtrat erhält man beim Abdampfen dunkelrothe, schwarz scheinende, rhombische Krystalle ($\infty \text{ P} : \infty \text{ P} \infty \cdot \text{P} \infty \cdot \text{O P}$; die Neigung von $\infty \text{ P} : \infty \text{ P} = 91^\circ 56'$; $\text{P} \infty : \text{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 69^\circ 45'$). Das Salz ist leicht in Wasser löslich und selbst etwas zerfließlich, es verliert im Wasserbade 5 Aeq. oder 15 bis 16 Proc. Wasser (auch Ammoniak?).

Nitroferrocyanbaryum: $\text{Ba}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 4 \text{ H O} + 8 \text{ aq.}$ (Gerhardt); $\text{Ba}_5 \cdot \text{Fe}_3 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 15 \text{ H O} + 20 \text{ aq.}$ (Playfair). Zur Darstellung des Salzes wird Nitroferrocyan Kupferlösung durch kaustischen Baryt gefällt, so aber, dass ein Ueberschuss des letzteren vermieden wird. Aus dem dunkelrothen Filtrat krystallisiren beim Verdampfen im Vacuum dunkelrothe quadratische Krystalle ($\text{P} \cdot \text{O P} \cdot \infty \text{ P} \infty$; $\text{P} : \text{P}$ in den Endkanten $= 120^\circ 30'$; $\text{P} : \text{O P} = 135^\circ 25'$). Das Salz verliert bei 100° 8 Aeq. oder 15 Proc. Wasser, ist in Wasser löslich, aber nicht zerfließlich; die wässrige Lösung wird beim Kochen zersetzt unter Bildung eines braunen, eisenoxydähnlichen, barythaltigen Niederschlags; das Filtrat von diesem Niederschlag giebt beim Abdampfen Krystalle von gleicher Form wie das normale Barytsalz, aber von verschiedener und unter sich wechselnder Zusammensetzung.

Nitroferrocyan-eisen: $\text{Fe}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 2 \text{ H O} + 8 \text{ aq.}$; $\text{Fe}_3 \cdot \text{Fe}_3 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 8 \text{ H O} + 20 \text{ aq.}$ Dieses unlösliche Salz schei-

det sich ab, wenn ein lösliches Nitroferrocyanmetall mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt wird; der Niederschlag entsteht in verdünnten Lösungen erst allmähig, ist in reinem Wasser fast ganz unlöslich, in Wasser, welches freie Säuren enthält, löst es sich; kaustische Alkalien zersetzen das Salz und bilden wieder lösliches Nitroferrocyanmetall. Bei 100° verliert das Salz 20 bis 21 Proc. Wasser, entsprechend 8 Aequivalenten.

Nitroferrocyankalium: $K_2 \cdot Fe_2 Cy_5 NO_2 + HO + 4 aq.$; $Fe_3 \cdot Fe_3 Cy_{12} (NO)_3 + 3HO + 12 aq.$ Das Nitoprussidkalium kann direct aus der Flüssigkeit, die durch Kochen von Salpetersäure mit Ferrocyankalium erhalten ist, durch Sättigen mit kohlensaurem Kali und Umkrystallisiren erhalten werden; reiner erhält man es, wenn Nitroferrocyankupfer mit kaustischem Kali zersetzt wird, so dass noch ein kleiner Theil des Kupfersalzes unzerlegt bleibt. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und schwierig krystallisirbar, es scheidet sich leicht amorph aus. Die dunkelrothen Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an, mit vorherrschenden Flächen $\infty P.(\infty P \infty) \cdot -P \cdot -P \infty \cdot (1/2 P \infty)$; $\infty P: (\infty P \infty) = 130^\circ 14'$; $-P: (\infty P \infty) = 125^\circ 55'$; $-P \infty$ zur Hauptachse = $57^\circ 56'$. — Das rothe, etwas zerfließliche Salz wird am Licht grünlich; es löst sich bei $+ 16^\circ$ in seinem gleichen Gewicht Wasser; die Lösung zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Abscheidung von Berlinerblau; die frische Lösung wird durch Wasserstoff, Chlor oder schwellige Säure weder in der Kälte, noch in der Wärme verändert. Bei 100° verliert das krystallisirte Salz 12 Procent Wasser = 4 Aequivalenten.

Basisches Nitroferrocyankalium: $K_2 \cdot Fe_2 Cy_5 NO_2 + 2(KO.HO)$; oder nach Playfair: $K_3.Fe_3 Cy_{12} (NO)_3 + 4(KO.HO) + 4HO$, entsteht bei Einwirkung von freiem kaustischen Kali auf das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird eine concentrirte wässerige Lösung von Nitroferrocyankalium mit dem doppelten Volum Alkohol gemengt und dann mit Kalilauge versetzt; es fällt ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren mit Alkohol abgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die so dargestellte basische Verbindung ist nie ganz frei von neutralem Nitroferrocyankalium oder von anhängendem kaustischen Kali, welches sich nicht vollständig durch Auswaschen entfernen lässt.

Das Nitroferrocyankalium-Kali ist ein hellgelber, etwas krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch; in Alkohol löst es sich wenig. Die wässerige Lösung des Salzes fällt Bleisalze hellgelb, Eisensalze gelblich braun und Kupfersalze braun. Säuren entziehen der Verbindung das Kalihydrat und bilden neutrales Nitroferrocyankalium. Durch Kochen wird die wässerige, alkalische Lösung vollständig zerlegt, es bildet sich Ferrocyankalium, salpetrigsaures Kali neben Spuren von oxalsaurem Kali(?), Stickstoffgas entweicht und Eisenoxyd scheidet sich ab. Selbst beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure zersetzt sie sich, unter Ausscheidung von Eisenoxyd und Entweichung eines Gases, welches die Schwefelsäure roth färbt.

Beim Erhitzen des trockenen basischen Salzes in einer Glasröhre bildet sich Stickgas und Ammoniakgas, während ein schwarzer Rück-

stand bleibt, dessen wässerige Lösung alkalisch ist und Ferrocyankalium enthält.

Nitroferrocyancalcium: $\text{Ca}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 \cdot 2 \text{HO} + 6 \text{aq.}$
 $\text{Ca}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 \cdot 5 \text{HO} + 15 \text{aq.}$ Das Salz wird durch Zersetzung des Eisen- oder Kupfersalzes mit Kalkmilch dargestellt, wobei aber ein kleiner Ueberschuss der Eisen- oder Kupferverbindung bleiben muss; die rothe Flüssigkeit setzt auch beim langsamen Verdampfen etwas Berlinerblau ab; bei hinlänglicher Concentration bilden sich dunkelrothe, glänzende monoklinometrische Krystalle: $\infty \text{P} : \infty \text{P} \infty : \text{OP}.$; die Neigung von $\infty \text{P} \infty : \text{OP} = 82^\circ$; $\infty \text{P} : \infty \text{P}$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $=$ (annähernd) 140° .

Das Salz ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht leicht rein zu erhalten; es verliert bei 100° 6 Aequivalente, oder nahe 18 Procent Wasser; ist sehr leicht in Wasser löslich.

Nitroferrocyankupfer: $\text{Cu}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 4 \text{aq.}$
 $\text{Cu}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + \text{HO} + 10 \text{aq.}$ Dieses Salz wird durch Fällen von Nitroferrocyanatrium mit einem gelösten Kupferoxydsalz erhalten; es ist ein hellgrünlicher, im Licht schiefergrau werdender Niederschlag, der sich gut auswaschen lässt, da er in kaltem Wasser, wie in Alkohol unlöslich ist, auch in heissem Wasser ist er kaum löslich; durch kaustisches Alkali wird er zersetzt, unter Abscheidung von Kupferoxyd und Bildung eines löslichen Nitroferrocyanmetalls. Das Salz verliert bei 100° 11 Proc., d. i. 4 Aeq. Wasser.

Nitroferrocyanatrium: $\text{Na}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_5 \text{NO}_2 + 4 \text{HO.}$
 $\text{Na}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 10 \text{HO.}$ Das Nitroferrocyanatrium kann durch Zersetzung der Kupfer- oder Eisenverbindung mittelst kaustischen Natrons erhalten werden; es wird zweckmässig dargestellt durch Sättigen der mit Salpetersäure und aus Blutlaugensalz erhaltenen braunen Lösung mit kohlensaurem Natron; die Lösung enthält dann salpetersaures Natron neben Nitroferrocyanatrium; wird sie auf dem Sandbad eingedampft, so scheiden sich beim Abdampfen rothe, prismatische Krystalle aus, welche sogleich von der warmen Lösung getrennt, in warmem Wasser gelöst und durch Abkühlen krystallisirt werden. Da die Natriumverbindung gut krystallisirt und leichter als ein anderes der Nitroferrocyanide, so kann man es von salpetersauren Salzen vollständig reinigen; man stellt daher aus der ursprünglichen salpetersauren Lösung zweckmässig zuerst das Nitroferrocyanatrium dar, um daraus weiter, durch Zersetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, die anderen Verbindungen zu erhalten.

Dieses Salz krystallisirt in rubinrothen, monoklinometrischen Prismen, mit vorherrschenden Flächen $\infty \text{P} : \infty \text{P} \infty : \infty \text{P} \infty : \text{P} \infty : \text{P} \infty : \text{P} \infty$. Die Neigung von $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 105^\circ 17'$; $\text{P} \infty : \text{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 136^\circ 32'$; $\text{P} \infty : \text{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 124^\circ 52'$.

Das Salz sieht dem aus alkalischer Lösung krystallisirten Ferridcyankalium ähnlich; es ist luftbeständig; bei $+ 16^\circ$ löst es sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, in der Siedhitze ist es löslicher; es scheint bei einer dazwischen liegenden Temperatur weniger löslich zu seyn, da es beim Verdampfen auf dem Sandbade in der Wärme leicht krystallisirt, während es beim Abkühlen der siedenden Lösung weniger Neigung zur Krystallisation zeigt. Das lufttrockene Salz verändert sein Gewicht bei 100° nicht.

Nitroferrocycansilber: $\text{Ag}_2 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{NO}_2 + \text{aq.}$; $\text{Ag}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 2 \text{ aq.}$ (Playfair). Das Silbersalz wird erhalten durch Fällen einer löslichen Nitroferrocyanverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, der Niederschlag ist, getrocknet, fleischfarben, verliert über 100° 1 Aeq. Wasser. Es ist in Wasser, Alkohol und Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in Ammoniak; aus dieser Lösung krystallisirt Nitroferrocyan-Silber-Ammoniak in weißen Krystallen, die in Wasser unlöslich sind, aber von demselben zersetzt werden in Ammoniak und unlösliches Nitroferrocycansilber. Durch Kochen mit Ammoniak wird die Silberverbindung vollständig umgewandelt, auch die fixen, kaustischen Alkalien zersetzen es unter Abscheidung von Silberoxyd und Bildung löslicher Nitroferrocyaniden. Salzsäure zerlegt sich mit der Silberverbindung in Chlorsilber und Nitroferrocyanwasserstoff.

Nitroferrocyanwasserstoff: $\text{H}_2 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{NO}_2 + 2 \text{HO.}$; $\text{H}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 6 \text{HO}$ (Playfair). Die freie Säure wird durch vorsichtiges Zersetzen der Silberverbindung mit Salzsäure, oder der Baryumverbindung mit Schwefelsäure erhalten; die rothe, stark saure Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, wobei man dunkelrothe Krystalle erhält. Die trockene Säure verändert sich bei 100° nicht, verliert etwas Wasser, wahrscheinlich nur hygroskopisches, ist sehr zerfließlich, und in Wasser, wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bald schon in der Kälte unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung von Eisenoxyd; die durch Verdampfen aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle des Nitroferrocyanwasserstoffs enthalten einen fremden Körper, wahrscheinlich Cyaneisen. Beim Sieden wird die wässrige Lösung sogleich zersetzt.

Nitroferrocyanzink: $\text{Zn}_2 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{NO}_2 + \text{HO}$; $\text{Zn}_5 \cdot \text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} (\text{NO})_3 + 2 \text{HO}$. Das Zinksalz wird dargestellt durch Fällen von Nitroferrocyanatrium mit einem löslichen Zinksalz; es ist ein hellröthliches Salz, welches sich kaum in kaltem, und auch nur wenig in heissem Wasser löst und durch kaustische Alkalien zersetzt wird. Fe.

Nitrogenium i. e. Stickstoff.

Nitrolin, von Nitrogenium und lignum, nennt Herrmann ¹⁾ einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des faulen Holzes, welcher auf die Art dargestellt wird, dass man das faule Holz pulvert, in Leinen eingeschlagen unter Wasser knetet und den aus dem Wasser sich bildenden Absatz mit kohlensaurem Kali auskocht. Dabei bleibt das Nitrolin zurück. Es besteht aus 57,2 Proc. Kohlenstoff, 6,3 Proc. Wasserstoff, 24,3 Proc. Sauerstoff und 12,2 Proc. Stickstoff, ist braun, ohne Geschmack, hornartig und löst sich weder in Wasser, noch in Säuren und Alkalien.

Später hat Herrmann ²⁾ noch ein anderes Nitrolin gefunden, aus 57,1 Proc. Kohlenstoff, 6,0 Proc. Wasserstoff, 32,9 Proc. Sauerstoff und 4,0 Proc. Stickstoff zusammengesetzt, welches viel häufiger seyn soll. Wp.

Nitromarinsäure s. Pimarsäure.

Nitromesidin. Eine von Maule 1849 entdeckte organische

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. XXIII, S. 379.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. XXVII, S. 163.

Base ¹⁾. Ihre Zusetzung wird durch die Formel: $C_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{12} \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} N$ ausgedrückt; sie ist also dem Nitrocumidin isomer. Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das dem Binitrocumol isomere Binitromesitylol: $(C_{18} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{10} \\ 2NO_4 \end{smallmatrix} \right\})$, wobei wie bei ähnlichen Reductionen H_2N an die Stelle von NO_4 tritt, welche Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfolgt.

Zur Darstellung des Nitromesidins wird Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Binitromesitylol geleitet; die Flüssigkeit färbt sich und setzt nach und nach bedeutende Mengen Schwefel ab, wobei der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwindet. Die Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure versetzt, wobei sich neue Portionen Schwefel abscheiden; aus dem Filtrat fällt man durch Kali oder Ammoniak unreines Nitromesidin als einen gelben Niederschlag. Um die Base von etwas anhängendem Schwefel zu reinigen, wird sie einige Mal in Salzsäure gelöst, und durch Kali oder Ammoniak daraus gefällt, und zuletzt noch ein oder zwei Mal aus Alkohol krystallisirt.

Das Nitromesidin krystallisirt in langen, nadelförmigen, goldgelben Krystallen; schmilzt schon unter 100° zu einer, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrenden Masse; bei 100° ist es ohne Zersetzung flüchtig, und sein Dampf brennt mit blauer Flamme. Es löst sich äusserst wenig in Wasser, doch ist die Lösung blass gelb gefärbt; in Alkohol oder Aether ist es leicht löslich; die Lösung schmeckt unangenehm bitter, reagirt ganz neutral.

Chlor zersetzt das Nitromesidin in alkoholischer Lösung; es bildet sich ein fleischfarbener, fester Körper, der in siedendem Aether löslich ist, beim Erkalten sich aber fast vollständig daraus wieder abscheidet.

Brom wirkt sehr energisch auf Nitromesidin ein, wobei sich eine dunkle ölige Substanz bildet.

Das Nitromesidin ist eine schwache Base; die Salze bilden sich beim Lösen derselben in verdünnten Säuren, sie sind meistens krystallisirbar, zeigen saure Reaction, lösen sich in Alkohol; in Berührung mit Wasser zersetzen sich die meisten derselben unter Abscheidung der Base.

Chlorwasserstoffsäures Nitromesidin: $C_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{12} \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} N, HCl$

Das Salz wird erhalten beim Verdampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in farblosen Nadeln. Es zersetzt sich in Berührung mit Wasser.

Aus seiner salzsauren Lösung ist es durch Zusatz von Platinchlorid fällbar; der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung $= C_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{12} \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} N, HCl + PtCl_2$ krystallisirt in gelben Nadeln, die durch Wasser nicht zersetzt werden.

Phosphorsaures Nitromesidin: $3(C_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{12} \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} N, HO) \cdot PO_5$.

Dieses Salz bildet sich beim Lösen der Base in verdünnter Phos-

¹⁾ Quarterly Journ. of the Chem. Society of London, II, 116. Annal. der Chem. und Pharm. LXXI, S. 137. Pharm. Centralbl. 1850, S. 69.

phorsäure; es krystallisirt in Blättchen von schön orangegelber Farbe, wird durch Wasser nicht zersetzt. Beim Auflösen der Base in überschüssiger Phosphorsäure bildet sich ein saures Salz

Salpetersaures Nitromesidin entsteht beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Wird die Lösung des Salzes mit überschüssiger Säure abgedampft, so findet Zersetzung Statt, es bilden sich salpetrige Säure und eine rothe ölige Substanz.

Schwefelsaures Nitromesidin entsteht beim Auflösen der Base in siedender verdünnter Schwefelsäure; es scheidet sich beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Krystallen ab, die beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden unter Abscheidung der Base. *Fe.*

Nitronaphtal nennt Laurent eine isomere Modification des Binitronaphtylnitrürs, welche er mit G L bezeichnet (s. Naphtylnitrüre, c) Binitronaphtylnitrür). *Fe.*

Nitronaphtalas, Nitronaphtales sind die Namen der Nitrüre des Naphtyls nach Laurent. *Fe.*

Nitronaphtaleinsäure. Nitronaphtalesinsäure. Nitronaphtalisinsäure. Humusartige Säuren, welche von Laurent entdeckt und bis jetzt nur unvollständig untersucht sind; sie entstehen bei Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Naphtylnitrüre (s. d. Art. Verwandlungen 5) durch weingeistige Kalilösung). *Fe.*

Nitronaphtalen, nach Gerhardt Nitronaphtalid, syn. mit Nitronaphtalin und Naphtylnitrür (s. d. Art.)

Nitronaphtalesinsäure, Nitronaphtalisinsäure und Nitronaphtaleisinsäure sind Producte, welche durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Naphtylnitrüre (s. d. Art., Verwandlungen) entstehen (Laurent).

Nitronaphtalinsäure syn. mit Nitrophthalsäure.

Nitronaphtyldithionsäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure, wie bei der Zersetzung von Naphtylnitrür durch Schwefelsäure.

Nitroparanicen, eine Nitroverbindung, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Paranicen entsteht (s. unter Niccensäure; Chloroniccensäure, Verwandlungen durch Baryt, S. 540).

Nitrophenessäure, -phenissäure u. s. w., s. unter Phenylsäure.

Nitrophloretin, -phloretinsäure s. Phlorizin u. Phloretin.

Nitrophthalsäure s. Phtalsäure.

Nitroprusside s. Nitroferrocyanide.

Nitrosalicyd s. Salicylige Säure.

Nitroschwefelsäure s. Schweflige Säure, Verwandlung durch Stickoxyd.

Nitrosulfnaphthesinsäure, Name für Nitronaphtyldithionsäure (s. Naphtyldithionsäuren).

Nitrum i. e. Salpeter.

Nitrum antimoniatum, Spießsglanzsalpeter; ist ein nicht mehr gebräuchliches Präparat, welches als Nebenproduct bei der Bereitung des gewaschenen, schweißstreibenden Spießsglanzoxydes (*Antimonium diaphoreticum ablutum*, s. d. Art.) gewonnen wurde und wesentlich aus salpetrigsaurem Kali, verunreinigt mit Salpeter und schwefelsaurem Kali, bestand. Das Verfahren war dies: 4 Thle. Schwefelantimon wurden mit 10 Thln. trockenem Salpeter in einem glühenden Tiegel nach und nach verpufft. Nachdem die Masse noch eine halbe Stunde, unter Vermeidung des Schmelzens, geglüht worden war, wurde sie so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis dieses nichts mehr daraus aufnahm. Diese Auflösung gab durch Abdampfen und Krystallisiren den Spießsglanzsalpeter, durch bloßes Eintrocknen aber den sogenannten eingedickten Spießsglanzsalpeter (*Nitrum antimoniatum inspissatum*).

Wp.

Nitrum cubicum, s. d. Art. Salpetersaures Natron.

Nitrum fixum ist ein veralteter Name für das durch Verpuffen von reinem Salpeter mit Kohle erhaltene kohlen saure Kali. (S. den Art. »Kohlen saures Kali«).

Wp.

Nitrum tabulatum, Sal prunellae, getäfelter Salpeter, Mineralkrystall; ist nichts anderes, als geschmolzener Salpeter in Tropfen- oder Zeltchenform. Man bereitet dieses Präparat, indem man eine am Boden fein durchlöchernte irdene Pfeife in geschmolzenen Salpeter eintaucht und dann den Inhalt über einem kalten Bleche durch die Oefnung in der Pfeife abtropfen lässt. Man setzt dem fließenden Salpeter auch wohl etwas Schwefel zu. Dadurch entsteht eine Verpuffung und das Präparat enthält dann etwas schwefelsaures Kali.

Wp.

Nomenclatur, chemische. Es ist für eine jede Wissenschaft eines der ersten Erfordernisse, die Namen ihrer einzelnen Begriffe so zu wählen, dass sie das Wesen derselben in einer leicht verständlichen Weise bezeichnen und eine übersichtliche, systematische Anordnung erleichtern. Die Chemie, welche erst in der Mitte des siebenzehnten Jahrhunderts von ihrer frühern Rolle eines bloßen Hilfsmittels der Alchemie und der Medicin zum Range einer selbständigen Wissenschaft erhoben wurde, hat gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts eine vollständige Umänderung von ihren Grundprincipien erfahren, wie niemals eine andere Wissenschaft; und es haben aus dieser Veranlassung auch die wissenschaftlichen Namen der vor Lavoisier bekannten chemischen Begriffe so radicale Veränderungen erlitten, wie es auf anderen Gebieten des Wissens nie vorgekommen ist. Der Charakter des phlogistischen Zeitalters lässt sich kurz im Wesentlichen

so bezeichnen, dass die exacte Kenntniss im Allgemeinen sich fast nur auf Bildung, Darstellung, äussere Eigenschaften der Substanzen und die Erscheinungen bezog, welche man bei ihrem Aufeinandereinwirken wahrnahm, während ihre eigentliche innere Constitution hypothetischen, oft controversen Ansichten anheimgegeben war; die Namen für chemische Begriffe, welche in diesem Zeitalter herrschend wurden, und noch mehr diejenigen, welche es aus seiner Vorzeit überkam, waren dem entsprechend, fast sämmtlich auf die Entstehungsweise (Salpetersäure, Vitriolöl etc.) oder die äussere Erscheinung der Substanzen (fixe Luft, Vitriole etc. etc.) gegründet. Versuche, Benennungen von Substanzen nach deren innerer Constitution auf die Dauer einzuführen, wenn sie von einzelnen Chemikern unternommen wurden, scheiterten an dem Wechsel, dem die Ansichten über das Wesen der Substanzen selbst unterworfen waren. Als aber das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen die phlogistische Theorie verdrängte und die exacte Erkenntniss des innern Wesens der Substanzen begründete, mussten auch die früheren Namen für ein wissenschaftliches System für unbrauchbar erkannt werden, und nur sehr wenige derselben erhielten sich in derselben Stellung wie früher (Salpetersäure, überhaupt die Bezeichnung Säuren, so auch der Name Salz), die meisten fanden nur, weil ihre Träger in Künsten und Gewerben vielfach angewandt wurden und die Ausrottung einmal volksthümlich gewordener Namen nicht möglich war, als sogenannte Trivialnamen noch weitere Duldung, in der Wissenschaft selbst mussten sie anderen Bezeichnungen weichen, welche im Allgemeinen nach dem Princip, dass der Name einer Substanz ihre Constitution und ihren Charakter möglichst scharf bezeichnen müsse, gebildet wurden. Dieses Princip ist in der anorganischen Chemie allein maassgebend, die Substanzen der organischen Natur jedoch und ihre Derivate sind ihrer elementaren Zusammensetzung nach einander so ähnlich und ihrer inneren Constitution nach häufig mit Sicherheit noch so wenig gekannt, dass wir für die Nomenclatur derselben höchstens auf denselben Standpunkte stehen, den die Phlogistiker des vorigen Jahrhunderts im Allgemeinen einnahmen, es sey denn, dass in besonderen Fällen, wie namentlich bei Gattungsbegriffen, vorzüglich charakterisirende chemische Eigenschaften den Weg zur Auffindung passender Namen zeigen.

Wir werden nun im Folgenden die Nomenclatursysteme, welche für ganze Abschnitte der Chemie allgemeinere Geltung erhalten haben, ihren Principien nach erörtern, und von den Namen einzelner Verbindungen — mit Ausnahme der ausführlicher zu besprechenden Namen der Elemente — nur soviel berühren, als zur Erläuterung der Grundsätze erforderlich erscheint. Trivialnamen werden wir nur nebenher zu berücksichtigen haben.

Als Hauptgegenstand haben wir die deutsche Nomenclatur zu behandeln und die französische, englische und lateinische nur so weit zu erwähnen, als zum Verständniss der am häufigsten vorkommenden Termini nothwendig ist.

Namen der Elemente.

Es möchte vielleicht wissenschaftlich am sachgemähesten erscheinen, den Namen eines Elementes so zu wählen, dass er in einer bestimmten Beziehung zum chemischen Charakter desselben steht. Allein dieses ist häufig nicht leicht. Ganze Gruppen von Elementen sind in

ihrem chemischen Verhalten gegen andere Abtheilungen wohl so ausgezeichnet, dass sich dieses Princip bei Festsetzung der Gattungsnamen befolgen liefs.

So bezeichnet z. B. der Name *Amphigene* diejenigen Metalloide, deren Verbindungen mit anderen Elementen die beiden, einander entgegengesetzten Substanzen, Säuren und Basen erzeugen (*ἄμφω*, beide, und *γεννάω*, ich erzeuge), Halogene, diejenigen, welche für sich allein im Stande sind, mit Metallen salzartige Substanzen, Haloidsalze, zu bilden (*ἅλς*, Salz, und *εἶδω*, ähnlich seyn), etc. Allein die einzelnen Elemente selbst, welche diese Gruppen bilden, sind einander in chemischer Beziehung oft so ähnlich, dass die kurze Zusammenfassung der einzelnen besonderen Eigenthümlichkeit in einen Namen kaum ausführbar erscheinen möchte. Daher kommt es, dass die Chemie nur wenige Namen für Elemente besitzt, welche entfernt an chemische Beziehungen erinnern. Man könnte etwa Stickstoff und Phosphor hierher zählen, von denen noch dazu der letztere zu einer Zeit benannt wurde, wo man nicht einsah, dass das Leuchten desselben die Folge eines chemischen Processes sey. — Man hatte seit den letzten Decennien des vorigen Jahrhunderts, seit welcher Zeit die Elemente als solche bekannt wurden, keinen Anstand, für die früher bereits als Substanzen gekannten die damals üblichen, häufig in das Volksleben übergegangenen, Bezeichnungen beizubehalten und die neu aufgefundenen nach besonderen äusseren Eigenschaften oder nach zufälligen Beziehungen zu benennen.

Bei der im Nachfolgenden enthaltenden näheren Besprechung der Namen der einzelnen Elemente sind diejenigen, die aus der deutschen Sprache stammen, von den aus fremden Sprachen entnommenen getrennt und in diesen beiden Abtheilungen wieder diejenigen zusammengestellt worden, zu deren Entstehung ähnliche Ursachen Veranlassung waren.

Nur eine verhältnissmässig geringe Zahl von Elementen, welche als Substanzen schon weit früher gekannt wurden, ehe die Chemie als Wissenschaft existirte, besitzt Originalnamen, welche im Deutschen (und häufig auch im Englischen) Stammworte sind (im Französischen dagegen natürlich von den entsprechenden lateinischen Stämmen abzuleiten sind). Hierher gehören die Namen Schwefel (gothisch: *svibls*, altddeutsch: *suebul*, *sueval*, *swebel*, im Angelsächs.: *svaest*, von der Wurzel *suab*, Lat. *sop*, *sopire*, von welcher das altddeutsche *sueban*, *sweben* = betäuben abstammt; französisch: *soufre*, engl.: *sulphur*), Kohle (altddeutsch: *chol*, franz.: *carbone*, engl.: *carbon*); Eisen (altddeutsch: *isar*, *isarn*, schwedisch: *jern*, englisch: *iron*, französ.: *fer*); Zinn (altddeutsch: *zin*, wahrscheinlich von einer eigenen Wurzel *tin*, hell licht, angelsächs.: *tin*, englisch: *tin*, französ.: *etain*), Blei (wahrscheinlich von blau, franz.: *plomb*, engl.: *lead*) und Silber (*argent*, *Silver*).

Außer diesen giebt es nur noch wenige Elemente, deren Bezeichnungen in der deutschen wissenschaftlichen Nomenclatur von deutschen Stammworten entlehnt sind, so der schon vor Lavoisier gebräuchliche Name Kiesel (*silicium*, früher freilich identisch mit Quarz)¹⁾, ferner Spießglanz, früher Spießglas (syn. mit Antimon, latein.:

¹⁾ Nach Wittstein — etymologisches Handwörterbuch I, pag. 780 — stammt Kiesel von *silex* und dieses von *γάληξ*.

stibium), von der eigenthümlichen Erscheinung des natürlichen Dreifachschwefelantimons (Grauspiefsglanzerz); sodann der Name Zink (*zinc, spelter*), welcher wahrscheinlich von dem Worte Zinken stammt, veranlasst durch die zackenförmige Gestalt, in welcher bei manchen Hüttenprocessen in den Schmelzöfen sich gewisse Zinkverbindungen ansetzen, welche ohne Zweifel das erste Material waren, in dem man das Metall beobachtete; sodann das Wort Gold (*or, gold*), welches wohl von gelten und Quecksilber (*argent vif, quicksilver*), das von »quick«, d. i. lebendig und »Silber« herzuleiten seyn möchte. Ausserdem gehören hierher die Namen der Metalle Kobalt ¹⁾ und Nickel, welche man im achtzehnten Jahrhundert in Erzen fand, die von deutschen Bergleuten Glanzkobalt, Speiskobalt, beziehungsweise Kupfernickel benannt worden waren. Die Bergleute hielten diese Mineralien nämlich ihrer äusseren Erscheinung halber für Verbindungen werthvoller Metalle und glaubten, da Versuche, letztere nach den in früheren Zeiten allein üblichen Schmelzprocessen abzuscheiden, misslangen, bei einem Theile jener Erze die Ursache davon in dem Einflusse feindlich gesinnter Berggeister — Kobolde — suchen zu müssen, während sie den anderen Theil für eine schlechte und unbrauchbare Art Kupfererze ansahen und daher für ihn aus Kupfer und Nickel — d. i. ein durch Halsstarrigkeit und Bössartigkeit unbrauchbarer Mensch — das Wort Kupfernickel bildeten.

Nach Matthesius, der um die Mitte des 16ten Jahrhunderts in Joachimsthal Prediger und dabei zugleich im Berg- und Hüttenwesen wohl erfahren war, soll, wie Wittstein anführt, auch der Name Wismuth hierher gehören, indem die Bergleute von dem Metalle, weil es in vielfacher Färbung bunt anläuft, zu sagen pflegten, es erscheine schön wie eine Wiesenmatte voll blühender Blumen. Endlich möchte hier noch der Name Wolfram (*tungstène, tungstenium*) aufzuführen seyn, welcher ohne Zweifel von Wolf abgeleitet ist. (*Agri cola* nennt das Mineral Wolfram *Lupi spuma*; ältere Namen sind auch Wolfart, Wolfert und Wolfrig.) Früher hielt man das Mineral für ein Zinnerz, da man aber durch Schmelzprocesse kein Zinn daraus abscheiden konnte, sondern dasselbe beim Verschmelzen mit Zinnstein wahrscheinlich zum Theil in die Schlacke übergieng oder im Gekrätz sich vorfand und Zinn dahin mit überführte, so hat man vielleicht sein Zinn raubendes Wesen und die schlackenartige Erscheinung durch den Namen (Wolfs Rahm) bezeichnen wollen. — Zur Zeit des Sturzes der phlogistischen Theorie entstanden die noch hierher gehörigen Namen Sauerstoff (Uebersetzung von *oxygène, oxygen*), Stickstoff (Uebersetzung von *azote*, und Wasserstoff (*hydrogène, hydrogen*).

Auch unter den aus fremden Sprachen entnommenen Namen für Elemente befinden sich mehrere, welche wie der zuletzt genannte Wasserstoff nach der Benennung von Substanzen gebildet worden, die die Träger jener Namen als charakteristischen Bestandtheil enthalten und lange vor der sichern Kenntniss ihrer Zusammensetzung in der Wissenschaft oder im Leben bekannt waren. Zuerst führen wir hier das Antimon (*antimoine, antimony*) auf, welches bereits seit dem 16ten Jahr-

¹⁾ Wo die französischen und englischen Namen nicht besonders angegeben, sind sie mit den deutschen gleichlautend.

hundert bekannt ist, und dessen Namen wahrscheinlich aus dem Arabischen stammt ¹⁾.

In gleicher Weise sind die Namen Bor (*bore*, *boron*), Kalium (*potassium*, *potassium*) und Natrium (*sodium*, *sodium*) von den aus orientalischen Sprachen stammenden Worten Borax, Kali und Natron gebildet, und eine große Zahl von Elementen nach Substanzen benannt, deren Namen aus der griechischen oder lateinischen Sprache kommen, namentlich Arsenik von *ἀρσενικόν*, wie die Griechen das natürliche Schwefelarsenik nannten; Fluor (*fluorine*, *fluorine*), von *fluor mineralis*, was, seit Libavius seine Alchymia schrieb, 1595, die wissenschaftliche Bezeichnung des Flusspaths war —; Calcium von *calx*; Barium von Baryterde (*barote* nannte zuerst Guyton de Morveau die aus dem Schwerspath abgeschiedene Erde, 1779; — *βαρύς*, schwer); Aluminium von *alumen*, Alaun; Beryllium von Beryll, einem Edelstein (*βήρυλλος*); Zirkonium von Zirkon, ebenfalls einem Edelstein und Molybdän von *μολύβδαινα*, womit die Alten mehrere Blei enthaltende Substanzen, künstliche, wie Glätte, und natürliche, wie Bleiglanz und Molybdänglanz bezeichneten. Außerdem gehören hierher noch die Namen Mangan (*manganèse*, *manganese*), Magnesium, Kadmium und Kupfer. Ersterer ist von *manganesia* und dieses wieder von *magnes*, der Magnet, herzuleiten. Ob aber letzteres Wort wieder von der Stadt Magnesia oder von einem Manne, Namens Magnes, dem vermeintlichen Entdecker des Magnetismus, abstamme, ist zweifelhaft. Plinius beschreibt den Braunstein als ein zur Glasfabrikation benutztes Mineral und nennt ihn der Aehnlichkeit mit dem Magneteisen wegen *magnes*, giebt ihm aber, weil es das Eisen nicht anziehe, zugleich den Beisatz *feminei sexus*, zum Unterschiede vom wirklichen Magneteisen, das er *magnes masculini sexus* nennt. Im Mittelalter kam zur Bezeichnung dieses Unterschiedes das Wort *manganesia* auf, aus welchem für das zuerst von Gahn isolirte Metall der Name Manganesium entstand. Weil man einige Aehnlichkeit zwischen dem Braunstein, *manganesia nigra*, und der zu Anfang des vorigen Jahrhunderts zu Rom zuerst bekannt gewordenen basisch kohlensauren Bittererde in so fern beobachtete, als beide beim Glühen ein Gas entwickeln, nannte man letztere *manganesia alba* und verwandelte, als man in der Bittererde ein eigenthümliches Metall wahrnahm, welches man Magnesium

¹⁾ Es ist sehr unwahrscheinlich, dass Antimon aus dem griechischen Worte *ἀντι* (gegen) und dem französischen *imoine* (Mönch) entstanden sey, wie einige Chemiker angeben. Die Erklärung dieser Bildung des Namens wird verschiednen versucht; die Behauptung, dass er daher entstanden sey, weil das 1566 vom französischen Parlament erlassene Verbot gegen die Anwendung von Antimonpräparaten als Heilmittel hauptsächlich gegen die Mönche, die sich viel mit ärztlicher Praxis beschäftigten hätten, gerichtet gewesen sey, oder daher, dass Basilius Valentinus, der ungefähr 100 Jahre früher, wahrscheinlich zu Erfurt als Benedictinermönch, lebte, viele seiner Klosterbrüder, an denen er die medicinische Wirksamkeit von Antimonpräparaten haben probiren wollen, damit getödtet habe, widerlegt sich dadurch, dass, nach Kopp, Basilius Valentinus selbst in seinem „Triumphwagen des Antimonii“ anführt: „In der lateinischen Sprache hat man es (Verbindungen desselben) bis auf den jetzigen schwebenden Tag Antimonium geheissen,“ was beweist, dass der Name schon viel länger vorher üblich war. — Nicht mehr möchte Wittstein's Angabe der Wahrheit entsprechen, dass der in Folge zu häufigen Genusses von Antimonpräparaten erfolgte Tod vieler Mönche in einem französischen Kloster, die geglaubt hätten, dadurch fett zu werden — die Zeit wird nicht angegeben — die Veranlassung des Namens gewesen sey.

nannte, den Namen *Manganesium* in *Manganium*. *Kadmia* nannten die Griechen — zu Ehren der Kadmus — den Galmei, *Kadmia formacum* hiessen später gewisse bei Schmelzprocessen sich bildende Ofenbrüche, in denen jenes Metall zuerst beobachtet wurde. Den Namen Kupfer (*cuprum*, *aes cyprium*) hatten bereits die Römer, welche das Metall hauptsächlich von der Insel Cyprus bekamen.

Bei einer anderen Zahl von Elementen, deren Namen aus fremden Sprachen entlehnt sind, liefs man gewisse äufsere charakteristische Eigenschaften der Elemente oder ihrer Verbindungen für die Benennung maassgebend seyn, so beim Phosphor (*phosphore*, *phosphorus*) die Fähigkeit im Dunkeln zu leuchten (*φῶς*, Licht und *φέρειν*, tragen), beim Chlor (veraltet Chlorine) die Farbe (*χλωρός*, grünlichgelb), beim Jod (veraltet Jodine) die Farbe des Dampfes (*ιώδης*, veilchenfarben), beim Brom den Geruch (*βρωμός*, Gestank), beim Glycium (syn. von Beryllium) den süfsen Geschmack vieler Salze (*γλυκύς*, süfs), beim Iridium das Farbenspiel mehrerer Salze (*ἶρις*, Regenbogen), beim Rhodium (*ῥόδεος*, rosenroth), die rothe Farbe mehrerer Salze, beim Osmium (*ὄσμή*, Geruch) den Geruch einer Oxydationsstufe, beim Chrom die auffallenden Farben der Chromsäure und ihrer Verbindungen (*χρῶμα*, Farbe), endlich, wenn man will, beim Platina (*platine*, *platinum*) die der des Silbers ähnliche Farbe. (*Platina* ist spanisch und heifs Silberchen.)

Nur wenige der aus fremden Sprachen entnommenen Namen sind nach den Fundorten der Substanzen, wo die Elemente vorkommen, gebildet worden: so Strontium, dessen kohlensaures Salz (Strontianit) als Mineral zuerst bei dem schottischen Orte Strontian gefunden wurde; Yttrium, Erbium und Terbium, welche man sämmtlich in bei Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineralien entdeckte; Ruthenium, ein in russischen (*Ruthenia*, Russland) Platinerzen aufgefundenes Metall, und Ilmenium, ein Metall, welches Hermann in Erzen neu beobachtet zu haben glaubt, die aus dem sibirischen Ilmengebirge erhalten worden waren, welches aber H. Rose für mit Niobium identisch erklärt hat.

Einige Elemente sind nach Planeten und deren Trabanten, so wie nach mythologischen Personen benannt worden, nämlich Tellur (*tellus*, die Erde), Selen (*σελήνη*, Mond, wegen der Aehnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit dem Tellur), Uran, Cerium und Palladium (alle drei nach Planeten benannt; Cerium und Palladium wurden 1803 entdeckt, die Planeten Ceres und Pallas waren 1801, beziehungsweise 1802 zuerst beobachtet worden); ferner Tantal, welches sein Entdecker, Ekeberg, weil es mit den stärksten Säuren in Masse behandelt, kaum sich auflöst, mit dem bekannten König Tantalus im Alterthume verglich, der im Tartarus nach seinem Tode bis an den Mund von Wasser umgeben war, unaufhörlich durstete und doch nicht trinken konnte (die Engländer und Franzosen nennen das Metall *columbium*, weil es ein Engländer, Namens Hatchett gleichzeitig mit Ekeberg, in einem Mineral aus Massachusetts, im Columbit, entdeckte); Niobium und Pelopium, welche H. Rose im Tantalit von Bodenmais auffand (Niobe und Pelops waren Kinder des Tantalus); Titan, nach den mythologischen Titanen, weil es ebenfalls den stärksten Säuren widersteht, benannt; Vanadin von Vanadis, Göttin der Schönheit in der scandinavischen Mythologie, weil viele Lösungen des Metalls

schöne Farben besitzen; Thorium und Norium von den scandinavischen Gottheiten Thor und Noris und endlich das noch problematische Metall Donarium (Donar ist ein schwedischer Gott), welches Bergemann im Orangit aufgefunden haben will, Damour und Berlin aber für mit Thorium identisch angeben.

Fast noch grössere Zufälligkeiten haben die Namen Lanthanium, Didymium und Lithium veranlasst. Ersterer ist von *λανθάνω* (ich bin verborgen) gebildet, weil das Metall sich der Beobachtung so lange entzogen hatte, obwohl der Cerit, worin es vorkommt, von mehreren Chemikern untersucht worden war; Didymium stammt von *δίδυμοι*, Zwillinge, weil es mit dem Lanthan zusammen vorkommt und vor seiner Entdeckung stets mit demselben abgeschieden worden war, und Lithium von *λίθιον*, kleiner Stein, weil das Metall zuerst in Mineralien (Petalit) gefunden wurde.

Von Versuchen, Elemente nach berühmten Männern zu benennen, ist die Chemie — glücklicher als die anderen Naturwissenschaften — fast ganz verschont geblieben. Werner's Vorschlag, das Mineral Wolfram von dem Entdecker (Scheele) der darin enthaltenen Säure Sheelit und das Metall Sheel zu nennen, hat nur bei wenigen Chemikern (Gmelin) Nachahmung gefunden.

Des historischen Interesses wegen stellen wir hier noch die aus der alten Mythologie entlehnten Namen zusammen, welche die Alchemisten den Metallen beileigten: Eisen = *Mars*, Zinn = *Jupiter*, Kupfer = *Venus*, Blei = *Saturnus*, Quecksilber = *Mercurius*, Silber = *Luna* oder *Diana* und Gold = *Sol*.

Namen der anorganischen Verbindungen.

I. Verbindungen erster Ordnung.

A) Sauerstoffverbindungen.

Unsere heutige Kenntniss der Sauerstoffverbindungen ist nicht auf einmal ausgebildet worden, woher es kommt, dass man bei der Wahl der Namen derselben, welche meistens dem augenblicklichen Bedürfniss entsprechend getroffen wurde, nicht immer mit der wünschenswerthen Consequenz verfahren konnte.

Als Lavoisier und Guyton de Morveau, die Väter unserer heutigen chemischen Nomenclatur, der Akademie zu Paris im J. 1787 ihren Plan zur Umarbeitung der chemischen Namen vorlegten, schlugen sie für die beiden Hauptclassen von Sauerstoffverbindungen die Namen *Acides* und *Oxides* vor, indem sie wahrscheinlich durch das Streben, die neuen Namen kurz und mundgerecht zu machen, veranlasst wurden, für die Säuren den bis dahin üblich gewesenen Namen beizubehalten und die Einführung eines solchen, der die Zusammensetzung dieser Substanzen im Allgemeinen wiedergegeben hätte, zu unterlassen. Den Sauerstoff als das Hauptprincip der *Acides* nannten sie *Oxygène* und davon abgeleitet die Basen *Oxides*, eine Bezeichnung, die sich noch im achtzehnten Jahrhundert in Deutschland das Bürgerrecht erwarb. Dass viele Sauerstoffverbindungen bald als Säuren, bald als Basen auftreten können, war damals noch nicht so bekannt, und die Bezeichnung schwankende Oxyde als Gattungsnamen ist, so wie auch die Bezeichnungen elektronegativer und elektropositiver Bestandtheil eines Salzes, so wie endlich die indifferente Oxyde neueren Ursprungs.

Die genannten Chemiker stellten auch die Principien auf, nach denen verschiedene Oxydationsstufen eines Elementes unterscheidende Bezeichnungen erhalten konnten, Principien, denen man im Allgemeinen bis auf unsere Tage gefolgt ist, Erweiterungen je nach den vorliegenden Bedürfnissen hinzufügend.

War von einem Elemente nur eine Säure bekannt, so bildete man ihren Namen auf die einfachste mögliche Weise, indem man dem Namen des Radicals das Wort Säure anhing; bei zwei bekannten Säuren benannte man außerdem die mit dem geringsten Sauerstoffgehalt, indem man aus dem Namen des Radicals und der Anhängsylbe *ig* ein Adjectivum bildete (Schwefelsäure und schweflige Säure). Indem man den so gebildeten beiden Namen die Vorsetsylben unter zufügte, erhielt man zwei neue Namen für Körper, welche sich als Oxydationsstufen an die erwähnten zunächst anschließen (unterschweflige Säure, 1813 zuerst analysirt, und Unterschwefelsäure, 1819 entdeckt). Auf gleiche Weise entstanden durch ein vorgesetztes Ueber Namen wie Ueberchlorsäure, Uebermangansäure etc. Man sieht, dass diese Art Namen zu bilden, für fünf oder, wenn man eine über...ige Säure bilden wollte, höchstens für sechs Säuren ausreicht und dass man bei der Benennung einer über diese Zahl entdeckten Säure oder auch schon bei einer geringern, wovon die höchste Oxydationstufe die zuerst bekannte war, in Verlegenheit gerathen würde. Dieser Fall trat wirklich ein, als im Jahre 1841 die Säure S_3O_5 und 1842 die weitere S_4O_5 entdeckt wurden. Gmelin schlug für die erstere den Namen Niederschwefelsäure vor, der jedoch nicht in allgemeinen Gebrauch kam, wahrscheinlich deshalb nicht, weil er das Zusammensetzungsverhältniss zur unterschwefligen Säure nicht ausdrückte. — Gleiches Schicksal hatte der dem französischen *acide hyposulfurique sulfuré* nachgebildete Name geschwefelte Unterschwefelsäure. Schon begann es Mode zu werden, die neuen Säuren nach ihren Entdeckern, die erste die Langlois'sche und die zweite die Säure von Gelis und Fordos zu nennen, als Berzelius für die Nomenclatur der Säuren des Schwefels, nachdem währenddem noch eine siebente S_5O_6 hinzugekommen war, ein neues System aufstellte, welches wir, da es auch für die Säuren anderer Radicale ausführbar erscheinen könnte, hier aufführen wollen.

I. Monothionsäuren (*μόνος*, einer, *θελον*, Schwefel), Säuren mit einem Schwefelatom.

1) Monothionsäure \Rightarrow Schwefelsäure,

2) Monothionige Säure $=$ schweflige Säure.

II. Dithionsäuren (*δύο*, zwei), Säuren mit zwei Atomen Schwefel.

1) Dithionsäure $=$ schweflige Säure.

2) Dithionige Säure $=$ unterschweflige Säure.

III. Trithionsäure (*τρεις*, drei), Säure mit 3 Atomen Schwefel. S_3O_5 .

IV. Tetrathionsäure (*τέσσαρες*, vier), Säure mit 4 Atomen Schwefel, S_4O_5 und

V. Pentathionsäure (*πέντε*, fünf), Säure mit 5 Atomen Schwefel, S_5O_6 (?)

Wenn diese Nomenclatur auch beim Schwefel der älteren vorzuziehen ist, so entspricht sie doch nicht allen Anforderungen, die gemacht

werden möchten, namentlich sind Bildungen, wie monothionige Säure etc., eine etwas auffallende Zusammensetzung, welche bei weiter ausgedehnter Anwendung, wenn unter einer Rubrik mehr als zwei Namen vorkommen sollten, wie es z. B. beim Chlor der Fall seyn würde, zu noch schwerfälligeren Worten Veranlassung geben würden. Dennoch möchte dieses Benennungssystem unter den bekannten den ersten Rang einnehmen.

Die Franzosen bilden die Namen der Säuren, indem sie zu dem Worte *Acide* Adjectiva fügen, welche das Radical und zugleich, je nachdem die Endungen *ique* oder *eux*, so wie die Vorsetzsilben *hyper* oder *hypo* angewendet werden, die Oxydationsstufe bezeichnen (*Acide sulfurique*, *hyposulfurique*, *sulfureux*, *hyposulfureux*). Aehnlich wird in der englischen (*Sulphuric*, *hyposulphuric*, *sulphurous* und *hyposulphurous acid*), und in der freilich kaum mehr Anwendung findenden lateinischen Nomenclatur (*Acidum sulphuricum*, *hyposulphuricum*, *sulphurosum* und *hyposulphurosum*) verfahren.

Zur Bezeichnung der basischen Oxydationsstufen der Metalle dienen die Worte Oxydul, Sesquioxyd¹⁾ (*sesqui*, anderthalb) und Oxyd in Zusammensetzungen (Eisenoxydul, Zinnesquioxid etc.). Hat ein Metall nur eine solche, so kommt das letzte Wort in Anwendung, sind zwei vorhanden, so heisst die niedrigere Oxydul, die höhere Oxyd, und Sesquioxyd wird nur dann gebraucht, wenn drei basische Oxydationsstufen vorhanden sind, in welchem Falle die mittlere mit diesem Worte benannt wird, vorausgesetzt, dass sie nicht eine chemische Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ist. Die indifferenten Metalloxyde heissen Suboxyde, wenn sie weniger Sauerstoff auf gleiche Mengen Radical enthalten als die Oxydule oder Oxyde (Kaliumsuboxyd), und Superoxydul (Hyperoxydul) oder Superoxyd (Hyperoxyd), wenn sie mehr Sauerstoff enthalten als das Oxyd (Bleisuperoxydul = Mennige und braunes Bleisuperoxyd). Von den letzteren Regeln giebt es jedoch mehrere Abweichungen. So wird der Name Sesquioxyd von manchen Chemikern mitunter für indifferente Oxyde gebraucht, so z. B. für die Mennige. Ferner giebt es Metalloxyde, welche auf der Gränze zwischen basischen Oxyden und Superoxyden stehen, deren Namen daher ebenfalls verschieden gebildet werden. So nennt Berzelius die Verbindung Co_2O_3 , weil sie beim Kochen mit Schwefelsäure ähnlich dem Braunstein Sauerstoff entwickelt. Kobaltsuperoxyd und die Verbindung CoO Kobaltoxyd; Gmelin dagegen nennt erstere, weil sie sich in kalten Säuren wenigstens einige Zeit lang unzersetzt auflösen lässt, was die eigentlichen Superoxyde nicht thun, ja weil die essigsaure Verbindung sogar längere Zeit unzersetzt existiren kann, Oxyd, und die niedrigere Oxydul, wodurch die Nomenclatur beim Kobalt, und so auch beim Nickel, mit der beim Mangan und Eisen befolgten, eine Analogie erhält, die dem Wesen dieser Metalle und ihrer Verbindungen überhaupt zu entsprechen scheint.

Dass manche Metalloxyde sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen können, hat man als ein regelmässiges Gesetz häufig erst erkannt, nachdem die Substanzen bereits einen Namen erhalten hatten (Zinnoxid, Goldoxyd etc.) woher es kommt, dass ausser diesen

¹⁾ Dem Wortlaute zufolge sollte der Name Sesquioxyd nur für Oxyde von der Formel Me_2O_3 gebraucht werden, jedoch wird von dieser Regel vielfach abgewichen.

Namen noch andere, die den entgegengesetzten Charakter bezeichnen, Anwendung finden (Zinnsäure, Goldsäure). Aehnliche Gründe sind Veranlassung gewesen, dass z. B. das braune Bleisuperoxyd auch den Namen Bleisäure führt.

Auch wenn über die nähere Constitution eines Oxyds verschiedene Ansichten herrschen, begegnet man natürlich in den Werken verschiedener Chemiker, je nachdem sie der einen oder der anderen Ansicht sich zuneigen, verschiedenen Benennungen. Gmelin nennt die Mennige Bleisuperoxydul, Mitscherlich bleisaures Bleioxyd etc.

Die Franzosen und Engländer gebrauchen in der Regel für die basischen Oxyde die Worte Protoxide (Protoxyd), Deutoxide und Sesquioxide etc. (*Protoxide de cuivre* Cu_2O , *de mercure* Hg_2O , *d'étain* SnO , *Deutoxyde de cuivre* CuO , *de mercure* HgO , *d'étain* SnO_2 , *de platine* PtO_2 etc.), selbst wenn ein basisches Oxyd die Formel Me_2O_3 hat, vorausgesetzt, dass dasselbe das einzige des Metalls ist (*Protoxide de chrome*); bei Eisen und Mangan dagegen nennen sie die Verbindungen von Oxyd mit Oxydul *Deutoxides* und die Oxyde *Peroxides*, ein Name, womit sie sonst die Superoxyde belegen. Im übrigen finden sich ähnliche Abweichungen wie in der deutschen Nomenclatur.

Die lateinischen Benennungen, aus denen eigentlich die im Deutschen eingebürgerten entstanden, sind den oben angegebenen entsprechend.

Eine consequente durch neue Entdeckungen nicht umzustossende Nomenclatur würde sich für die Sauerstoffverbindungen wohl nur nach einem Principe schaffen lassen, welches sich genau an die Zusammensetzung hält und darauf verzichtet, den Charakter der Substanzen zu bezeichnen, ähnlich dem weiter unten zu besprechenden Princip, welches Gmelin in Beziehung auf die Schwefel- und Halogenverbindungen befolgt hat. Allein das Ungewohnte, was darin liegt, wenn man statt Kupferoxydul sagen sollte Halbsauerstoffkupfer, und statt Schwefelsäure Dreifachsauerstoffschwefel, würde einem solchen Versuche schwerlich Nachfolge verschaffen. Viel wäre schon gewonnen, wenn man die Namen sämmtlicher Metalloxyde mit Ausschluss der entschieden reinen Säuren, und so auch die der indifferenten Metalloxyde in der Art bildete, dass man bei allen an den Namen des Radicals das Wort Oxyd anfügte und dieser Bildung dasjenige Multiplicationszahlwort vorsetzte, welches anzeigt, wieviel Aequivalente Sauerstoff mit einem Aequivalent des Radicals verbunden sind, z. B. Einfach-Eisenoxyd FeO und Änderthalb-Eisenoxyd Fe_2O_3 , Halb-Kupferoxyd Cu_2O und Einfach-Kupferoxyd CuO , Zweifach-Manganoxyd für MnO_2 , Einfach-Stickoxyd NO und Zweifach-Stickoxyd N_2O etc. Bei den Säuren könnte man in derselben Weise verfahren, z. B. Einfach- (S_2O_2), Sechsfünftel- (S_5O_6), Fünfviertel- (S_4O_5), Fünfdrittel- (S_3O_5), Zweifach- (SO_2), Fünfhalfach- (S_2O_5) und Dreifach- (SO_3) Schwefelsäure. Der Nachtheil, der in der vielleicht philologischen Mangelhaftigkeit solcher Namenbildung sowie darin läge, dass für die meisten schwankenden Oxyde dennoch zwei Namen fort existiren würden, möchte gewiss dadurch aufgewogen werden, dass wenigstens in der Nomenclatur der Säuren eine grössere Einfachheit und Consequenz entstände. Im gewerblichen Verkehr des gewöhnlichen Lebens werden doch stets Trivialnamen die herrschenden bleiben, wissenschaftliche Namen greifen in demselben nur dann Platz, wenn die Substanzen erst nach ihrer Benennung in Künsten und Ge-

werben benutzt werden, und es dürfte daher eine durch dies Princip bewirkte Entfremdung der wissenschaftlichen Nomenclatur von der volksthümlichen nicht sehr in Anschlag zu bringen seyn, wie dies ja denn auch bei der Bildung vieler neuer systematischer Namen — Acetylsäure, Monothionsäure — nicht geschehen ist.

B) Schwefel-, Selen-, Tellur-, Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Die consequenteste Nomenclatur dieser Verbindungen ist die von Gmelin, welcher dem Namen des Radicals den des betreffenden Amphigens oder Halogens, das den elektronegativen Bestandtheil ausmacht, und sodann noch dasjenige Multiplicationszahlwort vorsetzt, welches anzeigt, wie viel Aequivalente des letzteren mit einem Aequivalent des ersteren verbunden sind. Folgende Beispiele mögen dieses Princip veranschaulichen:

Halb-Schwefelphosphor	P_2S	Halb-Chlorschwefel	S_2Cl
Einfach-Schwefelphosphor	PS	Einfach-Chlorschwefel	$S Cl$
Dreifach-Schwefelphosphor	PS_3	Zweifach-Chlorschwefel	$S Cl_2$
Fünffach-Schwefelphosphor	PS_5	Dreifach-Chlorschwefel	$S Cl_3$
Zwölfach-Schwefelphosphor	PS_{12}		
Einfach-Chloreisen	$Fe Cl$	Halb-Bromkupfer	$Cu_2 Br$
Anderthalb-Chloreisen	$Fe_2 Cl_3$	Einfach-Bromkupfer	$Cu Br$

Das Wort einfach lässt Gmelin häufig auch fort.

Diese Nomenclatur verdient deswegen den Vorzug vor jeder anderen, weil sie mit großer Consequenz Einfachheit und Uebereinstimmung in die Benennung einer großen Anzahl von analogen Verbindungen bringt und durch neue Entdeckungen niemals zu einer Aenderung veranlasst werden wird.

Berzelius bedient sich meistens zur Bezeichnung der in Rede stehenden Verbindungen Zusammensetzungen, welche aus dem Worte des Radicals und den Worten Subsulfuret, Sulfuret, Sesquisulfuret, Sulfid, Supersulfuret, Chlorür, Chlorid, Superchlorür, Superchlorid etc. gebildet sind. Ist von einem Element nur eine Schwefelverbindung bekannt, so gebraucht er häufig die einfachste Zusammensetzung (Schwefelsilber), namentlich wenn ein elektrochemisches Verhalten der Substanz unbekannt ist (Schwefelbor, Schwefelkiesel). Zur Bezeichnung der Schwefelverbindungen, welche vorzugsweise Sulfosäuren sind, bedient er sich im Allgemeinen des Wortes Sulfid, und für die Sulfobasen des Wortes Sulfuret, während die schwankenden Verbindungen bald Sulfuret, bald Sulfid genannt werden (Zinnsulfid und Zinnbisulfuret, SnS_2). Das Wort Supersulfuret gebraucht er im Allgemeinen, um die höchsten Schwefelverbindungen ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung im Besonderen oder den chemischen Charakter zu bezeichnen (Wasserstoff-, Phosphor- (PS_{12}), Arseniksupersulfuret (AsS_{18})).

Hat ein Element nur eine Schwefelverbindung mit saurem Charakter, so tritt das Wort Sulfid ein (Kohlensulfid), sind deren aber mehrere vorhanden, so werden die Namen in einer Weise gebildet, welche sich am besten durch folgende Zusammenstellung klar machen lässt.

Unterphosphoriges Sulfid	PS	Arseniges Sulfid	AsS_3
Phosphoriges Sulfid	PS_3	Arsensulfid	AsS_5
Phosphorsulfid	PS_5		

Vanadiniges Sulfid	VS_2	Molybdänsulfid	MoS_3
Vanadinsulfid	VS_3	Molybdänübersulfid	MoS_4 .

Der Name Sulfuret wird im Besondern den niedrigsten basischen Schwefelverbindungen gegeben, ohne dass weiter auf die Formel derselben Rücksicht genommen wird, woher es kommt, dass Schwefelverbindungen der verschiedensten Zusammensetzung Sulfurete heißen (Eisensulfuret, FeS , und Chromsulfuret, Cr_2S_3), sowie dass bei manchen Elementen die dem Oxyd, bei anderen die dem Oxydul analog zusammengesetzten Schwefelverbindungen mit diesem Worte benannt werden (Zinksulfuret, ZnS , und Osmiumsulfuret, OsS). Die höheren Schwefelungsstufen der Metalle nennt Berzelius Sesquisulfurete, Bisulfurete und Trisulfurete etc., ohne, namentlich wenn dadurch Analogien mit den betreffenden Sauerstoffverbindungen bezeichnet werden können, einen Unterschied zwischen solchen zu machen, welche als Sulfobasen in Sulfosalzen bekannt sind, und solchen, die es noch nicht sind (so z. B. Eisensesquisulfuret, Fe_2S_3 , und Kobaltsesquisulfuret, Co_2S_3 , von welchem letzteren bis jetzt Sulfosalze nicht existiren; ferner Platinbisulfuret, PtS_2 , und Iridiumbisulfuret, IrS_2 , endlich Iridiumtrisulfuret, IrS_3). Wie unter den letzteren Namen schon einige mit denen Gmelin's übereinstimmen, so sind die für die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden von Berzelius mit jenen vollständig gleichlautend (bisweilen freilich in lateinischer Uebersetzung (Calciumbisulfuret, CaS_2). Berzelius selbst hat jedoch das System dieser Nomenclatur nicht immer consequent durchgeführt, so nennt er z. B. die einzige basische Schwefelverbindung des Wismuths, Bi_2S_3 , ihrer Formel wegen, Wismuthsesquisulfuret, und die nicht basische, Bi_2S_2 , Wismuthsulfuret, ebenso die auch nur als indifferente bekannte Verbindung Au_2S , Goldsulfuret, wahrscheinlich weil er vermuthete, dass dieselben dennoch einen basischen Charakter besitzen; so nennt er ferner die niedrigsten Schwefelverbindungen von Kupfer und Quecksilber, Cu_2S und Hg_2S , obschon sie Sulfobasen sind, Subsulfurete.

Die Verbindungen, in denen Selen und Tellur als elektronegative Bestandtheile vorkommen, sind bis lang noch sehr unvollkommen studirt worden; man kennt von nur sehr wenigen Elementen mehr als eine solche Verbindung genau, weshalb eine künstlichere Nomenclatur, die übrigens der der Schwefelverbindungen analog ausgeführt werden könnte, nicht gebräuchlich.

Einfacher erscheint die von Berzelius angewendete Nomenclatur der Verbindungen der Halogene mit Radicalen, wozu wohl der Umstand, dass von vielen Elementen weniger Verbindungen dieser Art als mit Sauerstoff und Schwefel bekannt sind, einiges beiträgt. Im Allgemeinen belient er sich der Zusammensetzung aus dem Namen des Radicals und Chlorür, Jodür, Bromür, Fluorür, Chlorid etc., Superchlorid etc., Sesquichlorür etc. und Sesquichlorid etc. Was das Specielle anbelangt, so nennt er die den »Säuren« proportional zusammengesetzten Verbindungen Superchloride, Superbromide etc. (Phosphorsuperchlorid, PCl_5 , Phosphorsuperbromid, PBr_5 , und Molybdänsuperchlorid, MoCl_5), die den »...igen Säuren« proportional zusammengesetzten Superchlorüre etc. (Phosphorsuperchlorür, PCl_3 , Arseniksuperchlorür, AsCl_3 , Antimonsuperchlorür SbCl_3 etc.), während er für niedrigere Verbindungsstufen die Worte Chlorür, Chlorid etc. anwendet

(Schwefelsesquichlorür, $S_2 Cl_3$, Schwefelchlorid, $S Cl$, und Schwefelchlorür, $S_2 Cl$). Bei den Metallen gebraucht er letztere Termini Chlorür, Jodiür etc. für die den Oxydulen, Chlorid etc. für die den Oxyden und Sesquichlorür für die den Sesquioxyden analog zusammengesetzten Verbindungen (Kupferchlorür, $Cu_2 Cl$, Eisenchlorür, $Fe Cl$, Eisenchlorid, $Fe_2 Cl_3$, Platinchlorid, $Pt Cl_2$, Zinnsesquichlorür, $Sn_2 Cl_3$) ohne jedoch eine vollständige Consequenz auch in diesem Punkte einzuhalten ($W O_2$ Wolframoxyd, $W Cl_2$ Wolframchlorür, $W O_3$ Wolframsäure, $W Cl_3$ Wolframchlorid).

Die übrigen Chemiker wenden meistens das eine oder das andere der geschilderten Nomenclatursysteme an (wobei jedoch zu bemerken, dass die meisten bei den Schwefelverbindungen Sulfür und Sulfid gebrauchen, wie Berzelius Chlorür und Chlorid bei den Chlorverbindungen etc., so wie dass sie die Wasserstoffverbindungen Hydrothion-, Hydrochlor-, Hydriodsäure etc. nennen), ohne eine consequente Durchführung des einen oder des anderen Systems stets für erforderlich zu halten (z. B. Phosphorchlorür, $P Cl_3$, Phosphorchlorid, $P Cl_3$, Arsensulfid, $As S_3$, Fünffach-Schwefelarsen, $As S_5$, Antimonsulfür, $Sb S_3$, Antimonsulfid, $Sb S_4$, Antimonpersulfid, $Sb S_5$, Zinnsulfür, $Sn S$, Zinnsulfid, $Sn_2 S_3$, Zinnpersulfid, $Sn S_2$ etc. Liebig).

Die Franzosen und Engländer benutzen die Worte Protosulfure, Dentosulfure, Persulfure, Protochlorure, Deutochlorure, Perchloride etc., wie die Namen Protoxyde etc.

Die übrigen der aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen aufser den genannten, sind noch zu wenig bekannt, als dass eine systematische Nomenclatur derselben Bedürfniss wäre.

II. Namen der Verbindungen zweiter Ordnung.

A) Sauerstoffsalze.

Die Namen der neutralen Sauerstoffsalze werden von allen Chemikern auf dieselbe Weise gebildet, indem man nämlich dem Namen der Basis ein aus dem Namen der Säure abgeleitetes Beiwort vorsetzt (schwefelsaures Kupferoxyd, schwefligsaures Kali); allein schon in der Bezeichnung der sauren und basischen Salze finden sich Abweichungen. Einige bilden dieselben sämmtlich sowohl für saure als auch für basische Salze auf dieselbe Weise durch Zufügung eines Multiplicationszahlwortes zu dem Namen des neutralen Salzes, welches anzeigt, wie viel Atome Säure mit einem Atome Basis verbunden sind (Zweifach-schwefelsaures Kali, $K O \cdot 2 SO_3 + H O$, Anderthalb-schwefelsaures Kali, $2 K O \cdot 3 SO_3 + H O$, Drittel-, und Halb-salpetersaures Bleioxyd, $2 (3 Pb O \cdot N O_5) + 4 H O$ und $2 Pb O \cdot N O_5$, Vierfüntel-kohlensaure Bittererde, $5 Mg O \cdot 4 C O_2 + H O$ — Gmelin). Andere weichen hiervon zwar nicht in der Benennung saurer, wohl aber basischer Salze insofern ab, als sie bei diesen durch das Zahlwort anzeigen, wie viel Atome Basis mehr als im neutralen Salz auf gleich viel Säure vorhanden sind, und noch das Wort basisch hinzufügen (zweifach-basisches schwefelsaures Kupferoxyd, $3 Cu O \cdot SO_3$; — halb-basisches kohlensaures Kupferoxyd, $3 Cu O \cdot 2 CO_2$; — viertel-basische kohlensaure Bittererde etc. Berzelius).

Wirkliche Doppelsalze benennt man nach den Namen der

einfachen Salze, woraus sie bestehen, wobei jedoch der Name der Säure nicht zweimal gesetzt wird (schwefelsaures Eisenoxyd-Kali).

In der lateinischen Nomenclatur verfährt man gerade umgekehrt wie in der deutschen; man bildet den Namen eines Salzes aus einem von dem der Säure abgeleiteten Substantivum und einem aus dem der Basis gebildeten Adjectivum. Die Salze der verschiedenen Säuren eines und desselben Radicals unterscheidet man durch die Endsylben *as* und *is*, und die Vorsetzsylbe *sub*. (*Sulphas kalicus*, $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$, *Sulphis kalicus*, $\text{KO} \cdot \text{SO}_2$; *Hyposulphas kalicus*, $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5$, *Hyposulphis kalicus*, $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$ etc.). Die oben angeführten deutschen Namen für saure und basische Salze lassen sich hiernach leicht in die lateinische Nomenclatur übertragen, z. B. *Bisulphas kalicus* etc. Da es jetzt selten vorkommt, dass Abhandlungen chemischen Inhaltes in lateinischer Sprache geschrieben werden, so ist in der letzten Zeit die lateinische Nomenclatur der Salze nicht entsprechend den Fortschritten der Chemie ausgebildet worden. Es ist indessen die Kenntniss derselben doch nützlich, weil sie das Verständniß der französischen von Lavoisier und Guyton de Morveau begründeten Terminologie, nach welchen sie gebildet worden ist, sowie den englischen sehr erleichtert. (*Carbonate de potasse*, *carbonate of potassa*, $\text{KO} \cdot \text{CO}_2$, *Sesquicarbonate de p.*, $2\text{KO} \cdot 3\text{CO}_2$, *bicarbonate de p.*, $\text{KO} \cdot 2\text{CO}_2$, *souschlorite de p.*, $\text{KO} \cdot \text{ClO}$, *Sulfate d'alumine et de potasse*, $\text{AlO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$, etc. etc.). Verbindungen der Sauerstoffverbindungen mit Wasser nennt man *Hydrate* (ὕδωρ, Wasser) (Kalihydrat, *Hydrate de potasse*, *Hydrat of potassa*).

B) Sulfosalze.

Die Namen dieser Verbindungen werden entweder aus denen der beiden Bestandtheile zusammengesetzt, wobei man nöthigenfalls durch ein geeignetes Zahlwort das Quantitätsverhältniss zwischen dem elektro-negativen und dem elektropositiven Bestandtheil angiebt, wodurch freilich oft sehr schwerfällige Termini entstehen (Schwefelkohlenstoff, Schwefelkupfer; halbsaures Schwefelphosphor — Halbschwefelkupfer, $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{PS}$, achtsaures Fünffachschwefelphosphor — Einfachschwefelkupfer, $8\text{CuS} + \text{PS}^5$ — Gmelin), oder nach Analogie der oben besprochenen lateinischen Nomenclatur der Sauerstoffsalze gebildet (zweifach-basisches Kaliumsulfantimoniat, $3\text{KS} + \text{SbS}^5$), in welchem Falle indessen häufig auch noch die besondere Schwefelungsstufe des elektropositiven Theiles unterschieden werden muss (Sulfocarbonat von Kupfersulfuret, $\text{CuS} + \text{CS}_2$, Hyposulfophosphit von Kupfersubsulfuret, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{PS}$ etc. Berzelius). In diesem Handwörterbuche benennen wir diese Verbindungen auf die Weise, dass wir auf den Namen des Sulfids nur den Namen des Metalls, dessen Schwefelverbindung damit vereinigt ist, folgen lassen. Z. B. Kohlensulfid - Kalium ($\text{KS} \cdot \text{CS}_2$), und nur, wenn von dem Metalle mehrere Schwefelverbindungen existiren, die nähere Bezeichnung desselben eintreten lassen, z. B. Kohlensulfid-Eisensulfuret ($\text{FeS} \cdot \text{CS}_2$) und Kohlensulfid-Eisenssesquisulfuret ($\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{CS}_2$), wobei anomale Verhältnisse auch noch durch Einschlebung von Zahlwörtern bezeichnet werden könnten.

C) Substanzen, welche aus zwei Chlor-, Jod-, Brom- oder Fluorverbindungen bestehen.

Die Namen dieser Substanzen werden entweder aus denen der Be-

standtheile, $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{S Cl}_2$, Zinnchlorid — Schwefelsuperchlorür (Berzelius), Zweifachchlorschwefel — Zweifachchlorzinn (Gmelin), oder nach Art der Namen der Doppelsalze, $\text{K Cl} + \text{Pt Cl}_2$, Kaliumplatinchlorid (Berzelius), Zweifachchlorplatinkalium (Gmelin) gebildet. Da es in der Regel nur eine Verbindungsstufe der beiden Haloidverbindungen giebt, so kann in den meisten Fällen darauf verzichtet werden, das Verhältniss, in welchem beide Bestandtheile mit einander verbunden sind, auf besondere Weise in dem Namen anzudeuten, was übrigens nach einer der bei den Sauerstoffsalzen angegebenen Methoden immerhin möglich wäre, wenn es gleich zu höchst unbequemen Namen führen würde.

D) Substanzen, welche aus einer Sauerstoffverbindung einerseits und einer Schwefel-, Selen-, Tellur-, Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluorverbindung andererseits bestehen,

nennt man im Allgemeinen, je nachdem die Sauerstoffverbindung eine Säure oder Basis ist, Acisulfide, -chloride, -jodide etc., beziehungsweise Oxsulfide etc. Einige Chemiker bilden im Besondern die Namen dieser Verbindungen, indem sie die Namen der beiden Bestandtheile zusammensetzen und darauf verzichten, das Verhältniss, in welchem diese mit einander verbunden sind, anders als durch Formeln auszudrücken (Bleioxyd-Chlorblei, Gmelin). Andere Chemiker jedoch haben Namen für diese Verbindungen aufzustellen gesucht, welche die Zusammensetzung genau wieder geben. Da nämlich kaum andere Verbindungen bekannt sind als solche, in denen die Oxydationsstufe mit der analogen Schwefel-, Chlorverbindung etc. vereinigt ist, so ist, wenn man die letztere mit ihrem systematischen Namen anführt, die weitere ausdrückliche Bezeichnung der ersteren gar nicht erforderlich, und wenn man Namen bildet, wie saures Dreifach-Schwefelantimon und basisches Schwefelkupfer (Gmelin) oder basisches Kupfersulfuret (Berzelius), durch welche in ersterem durch »saures«, in letzterem durch »basisches« die Gegenwart der Oxydationsstufe angezeigt seyn soll, so versteht sich von selbst, dass antimonige Säure und Kupferoxyd die betreffenden Oxydationsstufen sind. Durch hinzugefügte Beiworte kann man außerdem noch das Verhältniss zwischen den beiden Bestandtheilen andeuten (Zweifach-basisches Chlorblei, $\text{Pb Cl} + 2 \text{Pb O}$, Kohlen-Aci-Tri-Superchlorid, $3 \text{C Cl}_2 + \text{CO}_2$, Schwefelquinquaci-Superchlorid, $\text{S Cl}^3 + 5 \text{SO}_3$, Berzelius etc.)

Auch für Substanzen, die aus einer Schwefel- und einer Chlor- oder Brom- etc. Verbindung bestehen, lassen sich die Namen nach ähnlichen Principien bilden (Dreifach-schwefelbasisches Chlorblei, $3 \text{Pb S} + \text{Pb Cl}$ etc.).

Es ist noch ein Nomenclaturprincip zu erwähnen, welches Gmelin ¹⁾ vor einigen Jahren vorschlagsweise veröffentlicht hat. Hiernach werden die Elemente durch Worte bezeichnet, deren charakteristischer Typus durch Consonanten ausgedrückt wird, welche aus den bisher üblichen Namen der Elemente entlehnt worden. Nur wenn freie Elemente bezeichnet werden sollen, wird der Name zweisilbig gebraucht, indem die letzte Sylbe ein unbetontes e ist, welches wegfällt, sobald das Element in Verbindungen genannt werden soll. Alle Namen ent-

¹⁾ Handbuch, 4te Aufl. IV, S. 132 u. ff.

halten, so lange 1 Aequivalent des Elementes bezeichnet werden soll, den betonten Vocal a, mit welchem die Namen der Metalloide beginnen, während in denen der Metalle der Anfangsbuchstabe ein Consonant ist. Die Namen für 1 Aequivalent der Elemente sind:

Ane	= Sauerstoff	Ale	= Wasserstoff
Ase	= Kohlenstoff	Are	= Bor
Ape	= Phosphor	Afe	= Schwefel
Asche (gedehnt)	= Jod	Ame	= Brom
Ake	= Chlor	Alfe	= Fluor
Ate	= Stickstoff.		
Pate (Potasse)	= Kalium	Nate	= Natrium
Late	= Lithium	Bare	= Barium
Stare	= Strontium	Care	= Calcium
Talke	= Magnesium	Lante	= Lanthan
Zarme	= Cerium.		

Garte (Godolin und Yterium)	= Yttrium,
Glake (Glycium)	= Beryllium,
Talme (Thon und Alumin)	= Aluminium
Zarke = (Zirkonium), Tarune	= Thorium
Kalse	= Kiesel.

Manke (Menakan, ein Ort in Cornwallis, wo Titaneisen vorkommt) = Titan, Talte = Titan, Walfe = Wolfram, Malde = Molybdän, Vante = Vanadium, Krome = Chrom, Ranse = Uran, Ganne = Mangan, Karse = Arsenik, Mante = Antimon, Tarle = Tellur, Marxe = Wismuth (Marcasita), Zakke = Zink, Galme (Galmei) = Kadmium, Stanne = Zinn, Plambe = Blei, Marte = Eisen, Snalte (von Smalte) = Kobalt, Nalke = Nickel, Karpe (Cuprum) = Kupfer, Kwakke = Quecksilber, Targe (Argentum) = Silber, Galte = Gold, Plate = Platin, Prade = Rhodium, Parte = Iridium, Pame = Osmium.

Die Namen für Verbindungen aus 2 Elementen zu je einem Atom, ergeben sich, wenn man den Namen des elektronegativen Bestandtheils auf den des positiven folgen lässt, nach dem Obigen leicht in folgender Weise: Alan = HO , Alaf = HS , Alak = HCl , Atan = NO , Patan = KO , Gannan = MnO etc.

Das Vielfache des Aequivalentes eines Elementes wird angedeutet, indem man das a der charakteristischen Sylbe des Namens mit

e, i, o, u, ai, aü, au, ö, ü vertauscht, je nachdem
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 10 Aequivalente des Elementes zu bezeichnen sind. Z. B.:

Afen = SO_2 , Afin = SO_3 , Efen = S_2O_2 , Efun = S_2O_5 , Ifun = S_3O_5 , Ofun = S_4O_5 , Akaün = ClO_7 , Plimbon = Pb_3O_4 , Mirtion = Fe_3O_4 etc., Atel = NH_2 , Atil = NH_3 , Atol = NH_4 , Atolak = NH_4Cl etc.

Die Namen solcher wasserfreier neutraler Salze, deren Basis 1 At. Sauerstoff enthält, ergeben sich folgendermaassen: Patan - Afin = $\text{KO} \cdot \text{SO}_2$, Caran - Atun = $\text{CaO} \cdot \text{NO}_5$, Natan - Asen = $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2$, Baran - Akaün = $\text{BaO} \cdot \text{ClO}_7$ etc., so wie die gewisser Doppelhaloidsalze Atolak - Platek = $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_2$.

Kommt in einem wasserfreien Salze der eine oder der andere Bestandtheil in mehr als 1 Atom vor, so wird seinem Namen noch der

Vocal aus der obigen Liste vorgesetzt, welcher der betreffenden Zahl entspricht, jedoch, des Wohlklanges wegen ein j, welcher Buchstabe in keinem Namen vorkommt, dahinter eingeschaltet, wenn das Wort schon an und für sich mit einem Vocal anfängt, so dass Ijafin z. B. 3 SO_3 bedeutet. Fängt das Wort mit einem Consonanten an, so wird das j noch vor den multiplicirenden Vocal gesetzt, so dass Jepatan 2 KO bedeutet. Hiernach ergeben sich die Namen: Mertin-Ijafin $= \text{Fe}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{SO}_3$, Patan-Ejasen $= \text{KO} \cdot 2 \text{ CO}_2$, Jinatan - Apun $= 3 \text{ NaO} \cdot \text{PO}_5$ etc. — Auch die Namen wasserfreier Doppelsalze lassen sich hiernach einfach construiren, z. B. Patan - Afin - Sultant - Afin $= \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CoO} \cdot \text{SO}_3$, oder besser, wie Gmelin meint, Patan - Snaltan - Ejafin: $\text{KO} \cdot \text{CoO} + 2 \text{ SO}_3$; Atil Jetalkan - Apun $= \text{NH}_3 + 2 \text{ MgO} + \text{PO}_5$ etc.

Das Wasser benennt Gmelin nach den angegebenen Principien nur dann, wenn es als Hydratwasser oder als basisches Wasser auftritt; den Namen des Krystallwassers bildet er dagegen nach folgender Tabelle:

Was,	Wes,	Wis etc.
1	2	3
Wasü,	Wasa,	Wase etc.
10	11	12
Wesü	Wesa,	Wese etc.,
20	21	22

so dass Afin - Alan $= \text{SO}_3 \cdot \text{HO}$, Patan - Alan - Ejafin $= \text{KO} \cdot \text{HO} + 2 \text{ SO}_3$, dagegen Natan - Afin - Wesü $= \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{ aq.}$, Jenatan - Alan - Apun - Weso $= 2 \text{ NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{PO}_5 + 24 \text{ HO}$ und Natan - Ejalan - Apun - Wes $= \text{NaO} \cdot 2 \text{ HO} \cdot \text{PO}_5 + 2 \text{ HO}$ seyn würde.

Namen der organischen Verbindungen.

Es möchte wohl als eine vergebliche Bemühung erscheinen, in der organischen Chemie, in deren Gebiete täglich neue Substanzen, neue Entstehungsarten und Zersetzungsprocesse aufgefunden werden, ein die ganzen Kenntnisse umfassendes System aufzustellen mit der Hoffnung, dass dasselbe nach Verlauf eines Decenniums noch Bestand haben könnte. Unter den allgemeinen Gesetzen, welche man aufgestellt hat, ist kaum eins ohne irgend welchen Widerspruch geblieben, und ohne dass andere Forscher ein anderes an seine Stelle zu setzen versucht hätten; diejenigen Chemiker, welche eine gewisse Anzahl dieser Gesetze im Princip übereinstimmend anerkennen, weichen doch meistens in der Ausdehnung, welche sie denselben über eine Anzahl von Verbindungen geben, ab.

Demgemäß ist auch die Nomenclatur der organischen Verbindungen noch wenig geordnet. Diejenigen der letzteren, welche sich allgemeinen Gesetzen nicht unterordnen lassen, führen Namen, welche jeder Beziehung zu einer systematischen Auffassung ermangeln und, Trivialnamen vergleichbar, in der Regel von äußeren Eigenschaften entlehnt worden sind, z. B. Kreosot ($\kappa\rho\acute{\epsilon}\alpha\varsigma$, Fleisch und $\sigma\acute{\omega}\zeta\epsilon\upsilon\nu$, erhalten). Picanar ($\pi\acute{\iota}\alpha$, Pech und $\alpha\mu\alpha\rho\upsilon\varsigma$, bitter). Verbindungen, deren Verhalten von mehreren Chemikern gleichzeitig und unabhängig von einander studirt worden ist, oder welche von verschiedenen aus verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet werden, führen oft mehrere Namen, von denen

in der Regel einige Trivialnamen sind. So heisst das Anilin auch Krystallin, weil es mit Säuren krystallisirbare Verbindungen eingeht, Kyanol (κύανος, blau, und *oleum*, Oel) weil es durch Chlorkalk blau gefärbt wird, Benzidam, weil es als eine Verbindung von Mitscherlich's Benzid mit Amid angesehen werden kann, $C_{12}H_5 + NH_2$, Phenylamin (s. u.) und, nach Laurent, Amidophenas (s. u.); so heisst ferner das Chloräthyl auch leichter Salzäther, das Dreifachchlorformyl auch Chloroform etc. Es kann nicht unsere Aufgabe seyn, die Namen aller organischen Verbindungen zu besprechen, noch auch die den verschiedenen Systemen eigenthümlichen Synonyme jeder Verbindung, die wir erwähnen werden, anzuführen und zu erklären. Wir werden uns darauf beschränken müssen, die allgemeinen Principien der Benennungen in solchen Abtheilungen abzuhandeln, welche ein systematisches Ganzes bilden und deren Systeme dabei unter den Chemikern in so ausgedehnte Aufnahme gekommen sind, dass sie für den heutigen Standpunkt der Chemie allgemeiner Wichtigkeit haben. In Bezug auf die übrigen Namen verweisen wir auf die einzelnen Artikel dieses Werkes.

Wenn wir aus diesem Gesichtspunkte die Radicaltheorie von Berzelius und die Kerntheorie von Laurent und Gmelin in's Auge fassen, werden wir so ziemlich alle Grundsätze erschöpfen, welche zur Orientirung in chemischen Werken erforderlich sind.

I. Zusammengesetzte Radicale.

Die organische Chemie lehrt eine grosse Menge von Substanzen kennen, in welchen man, ihrer Aehnlichkeit mit anorganischen Verbindungen wegen, nach Berzelius, der diese Theorie zuerst aufgestellt und vorzüglich ausgebildet hat, die Gegenwart zusammengesetzter, meistens nicht isolirbarer Radicale annimmt, d. h. Complexe von Elementen (CH, HN, CH und N, CH und Metalle, CN und S, vielleicht auch CH u. O) welche, ein Ganzes bildend, sich hinsichtlich ihres Vereinigungstrebens, namentlich aber hinsichtlich des chemischen Charakters ihrer Verbindungen wie Elemente verhalten, und deren verschiedene Zusammensetzung im Allgemeinen durch verschiedene Endsylben in ihren Namen angedeutet wird, deren Stämme man bei den einzelnen Radicales von specifischen Beziehungen entlehnt.

Die Namen der aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale werden durch die Anhängesylbe *yl* (ὑλη, Stoff) gebildet, indem man dieselbe an einen aus dem Ursprunge der betreffenden Substanz oder von ihren Eigenschaften hergeleiteten Stamm anhängt, z. B. Aethyl von Aether; Methyl von μέθυ, Wein; Amyl von ἄμυλον, Stärkemehl, wegen des Zusammenhanges des Kartoffelfuselöls, worin das Radical vorhanden, mit dem Stärkemehl; Oenyl, von οἶνος, Wein, wegen seiner flüchtigen, geistigen Beschaffenheit; das Radical des Acetons (*acetum*, Essig, weil es aus der Essigsäure in sehr hoher Temperatur entsteht); Lipyl (λίπος, Talg); das von Berzelius im Glycerin (γλυκύς, süß) angenommene Radical; — Acetyl, Formyl (*formica*, Ameise); Tartryl, das von Berzelius in der Weinsteinsäure angenommene Radical (*tartarus* oder *tartarum* wurde der Weinstein zuerst im 11. Jahrhundert von den Alchemisten genannt; nach Kopp soll *tartar* der arabische Name des Weinsteins seyn); Margaryl, das von

Berzelius in der Stearinsäure (στéαρ, Talg) und in der Margarinsäure angenommene Radical (μάργαρον, Perle, wegen der äusseren Erscheinung des Margarins) etc., etc.

Es war die im Vorstehenden angegebene Anwendung der Anhängsilbe yl die ursprüngliche, später ist sie aber auch auf Radicale ausgedehnt worden, welche noch andere Elemente enthalten, z. B. Kakodyl (C_4H_6As) von κακώδης, übel riechend (Syn. Arsenmethyl, weil es als aus Methyl und Arsenik zusammengesetzt angesehen werden kann; früher, ehe man den chemischen Charakter des Kakodyls genau kannte, hiefs sein Oxyd Alkarsin, C_4H_6AsO , weil dasselbe seiner Zusammensetzung nach als Alkohol angesehen werden konnte, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Aeq. Arsenik ersetzt worden, wie die Kakodylsäure zuerst Alkargen, Alkarsin und γίννομαι, ich entstehe); Stibäthyl, (C_4H_5Sb), Telluräthyl, C_4H_5Te etc. Mehrere Chemiker nehmen in manchen Radicalen, welche Berzelius als aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend ansah, neuerdings Sauerstoff an, ohne jedoch in der Bildung des Namens eine Aenderung eintreten zu lassen. So ist z. B. die im Benzoëharz enthaltene Säure, die Benzoësäure, nach Berzelius im Hydratzustande $C_{14}H_5.O_3 + HO$ und das hypothetische Benzoyl $C_{14}H_5$, nach Liebig dagegen erstere $C_{14}H_5O_2.O + HO$, letzteres $C_{14}H_5O_2$; so auch Gerhardt's Acetyl etc.

Einige dieser Radicale bilden mit Sauerstoff basische Oxyde, andere Säuren, und manches der letzteren entsteht bei gewissen Zersetzungsprocessen aus Verbindungen desjenigen der ersteren, welches mit demselben gleiche Kohlenstoffäquivalente enthält, so dass die Verbindungen je zweier Radicale eine natürliche Familie bilden. Analoge Glieder mehrerer solcher Familien hat man mit gemeinschaftlichen Gattungsnamen bezeichnet, weswegen wir hier einige derselben näher aufführen. Das allgemeine Schema solcher Familien ist folgendes:

C_xH_y	= Alkoholradical.
$C_xH_y.O$	= Aether.
$C_xH_y.O + HO$	= Alkohol.
$C_xH_y.O + \text{Sauerstoffsäure}$	= Sauerstoffsäureäther.
$C_xH_y + \text{Halogen}$	= Wasserstoffsäureäther.
C_xH_{y-2}	= Aldehydradical.
$C_xH_{y-2}.O + HO$	= Aldehyd (d. h. <i>Alkohol dehydrogenatus</i>).
$C_xH_{y-2}.O_3 + HO$	= Hydrat der Säure des Aldehydradicals.

Am vollständigsten sind die Glieder dieser Reihe beim Aether bekannt; für sie galten obige Gattungsnamen zuerst auch als Specialnamen und die Erweiterung trat erst ein, als mehrere derartige Reihen beobachtet worden waren. Zur weiteren Ausführung mögen hier noch folgende Reihen Platz finden:

Aethylreihe:

C_4H_5	= Aethyl.
$C_4H_5.O$	= Aethyloxyd (gewöhnlicher Aether).
$C_4H_5.O + HO$	= Aethyloxydhydrat (gewöhnl. Alkohol).
$C_4H_5O + SO_3$	= Schwefelsaures Aethyloxyd, Schwefelsäureäther.

$C_4H_8O + CO_2 =$ Kohlensaures Aethyloxyd (Kohlensäureäther).

$C_4H_5 \cdot Cl =$ Chloräthyl (Chlorwasserstoffäther).

$C_4H_3 =$ Acetyl.

$C_4H_3 \cdot O + HO =$ Acetyloxydhydrat (Aldehyd).

$C_4H_3 \cdot O_3 + HO =$ Hydrat der Acetylsäure (Essigsäure).

Methylreihe:

$C_2H_3 =$ Methyl.

$C_2H_3O =$ Methyloxyd (Methyläther).

$C_2H_3O + HO =$ Methyloxydhydrat (Methylalkohol, Holzgeist)

$C_2H =$ Formyl.

$C_2H \cdot O + HO =$ Formaldehyd (Aldehyd der Ameisensäure.)?

$C_2H \cdot O_3 + HO =$ Hydrat der Formylsäure (Ameisensäure).

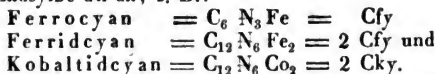
So gehören Amyläther (Amyloxyd, $C_{10}H_{11} \cdot O$), Valaldehyd ($C_{10}H_9 \cdot O + HO$) und Baldriansäure (Valeriansäure, in *valeriana officinalis* vorkommend, $C_{10}H_9 \cdot O_3 + HO$), aus welcher Kolbe das Valyl (C_8H_9) durch galvanische Zersetzung abgeschieden hat, zusammen, ferner das Cetyloxydhydrat (Aethal, $C_{32}H_{33} \cdot O + HO$) und das Aethalsäurehydrat ($C_{32}H_{31} \cdot O_3 + HO$) etc. Mitunter hat man auch hypothetisch gewisse Radicale als existirend angenommen, ohne selbst ihre Alkohole abscheiden zu können, weil es Säuren giebt, die der procentischen Zusammensetzung nach die Aldehydsäuren derselben seyn würden; so das Propyl, C_6H_7 , dessen Aldehydsäure die Propionsäure (Metacetonsäure, $C_6H_5O_3 + HO$, eine fette Säure) seyn würde, deren Namen aus *πρωτος*, zuerst, und *πῖον*, Fett, gebildet ist, weil sie unter den fetten Säuren die erste, d. h. mit geringstem Kohlenstoffgehalt ist.

Die Aldehydsäuren gehen aus den Alkoholen durch Oxydationsprocesse hervor, wodurch ein Theil des Wasserstoffs in Form von Wasser aus ihnen entfernt wird und mit dem Rest sich noch mehr Sauerstoff verbindet. Bevor jedoch solche Oxydationen vollkommen beendigt sind, entstehen hierbei häufig andere Substanzen als intermediäre Oxydationsproducte, welche man meistens unter Anfügung der Endsylbe al bezeichnet; so entsteht aus dem Aethylalkohol das Acetal ($3C_4H_6O_2 + 2O = C_{12}H_{14}O_4 + 4HO$), aus dem Methylalkohol das Formal oder Methylal etc. Jedoch ist hierbei zu bemerken, dass die Endsylbe al auch zur Bezeichnung gewisser anderer Körper, z. B. Aethal (s. oben), ein Bestandtheil des Wallraths, sowie zur Bezeichnung gewisser Substitutionsproducte des Aethylaldehyds (s. u.) benutzt wird.

Das erste aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Radical, welches man kennen lernte, C_2N , nannte man wegen der blauen Farbe einer Eisenverbindung desselben Cyan (*κύανος*, blau) und wandte später, nach Berzelius Vorschlage, die Endsylbe an auch zur Bezeichnung anderer (Melan, *μέλι*, Honig, wegen seiner gelben Farbe, von Liebig, der es entdeckte, Melon, auch Mellon genannt), aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzter Radicale an. Auch als man ein Radical, welches als aus Cyan und Schwefel bestehend angesehen werden kann, aufgefunden hatte ($C_2NS_2 = CyS_2$), änderte Berzelius den Namen Schwefelcyan, den es zuerst erhielt, weil derselbe sich nur für Sulfide und Sulfurete passe, unter Beibehaltung der End-

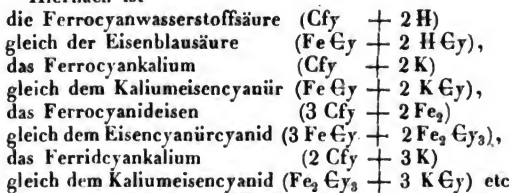
silbe an in Rhodan ($\rho\delta\delta\iota\sigma$, roth, wegen der Farbe, welche die Wasserstoffsäure in Eisenoxysalzen hervorruft), und führte auch zur Bezeichnung ferner entdeckter aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestehender Radicale die Beibehaltung der Endsylbe an ein, z. B. Xanthan ($C_2N_3S_3$, von $\chiανθός$, gelb, weil sowohl die Wasserstoff- als auch viele Metallverbindungen gelb sind).

In den von Berzelius als Doppelverbindungen von Cyanmetallen, namentlich Cyankalium und Cyanwasserstoff einerseits, mit Eisencyanür, Eisencyanid und Kobaltcyanid andererseits angesehenen Substanzen nehmen Liebig und nach ihm viele Chemiker zusammengesetzte Radicale an, welche, hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung, als Verbindungen von Cyan mit Eisen oder Kobalt in verschiedenen Verhältnissen angesehen werden können, und wenden auch zur Bezeichnung dieser Radicale die Endsylbe an an; z. B.:



Ersteres bildet mit 2 Aeq. Wasserstoff eine zweibasische Wasserstoffsäure, die beiden anderen dreibasische Wasserstoffsäuren, in denen der Wasserstoff durch äquivalente Mengen von Metallen ersetzt werden kann.

Hiernach ist



Radicale, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, werden, ebenfalls nach Berzelius Vorschlage, in der Regel durch die Anhängesylbe en bezeichnet, z. B. Cyanuren, $C_6 H_3 N_3$, Lithen, $C_5 H_2 N_2$ (Radical der Harnsäure, $\lambda\theta\sigma$, weil die Harnsäure den Hauptbestandtheil mancher Blasensteine ausmacht).

Es giebt nur ein aus Stickstoff und Wasserstoff bestehendes (hypothetisches) Radical, nämlich das Ammonium, (NH_4) welches so benannt worden, weil es aus dem Ammoniak (NH_3) durch Aufnahme eines Aequivalents Wasserstoffes entsteht. Der Name *Sal ammoniacum* (zusammengezogen Salmiak, $NH_4 Cl$), woraus Ammoniak entstanden, kommt von der sandreichen ägyptischen Landschaft Ammonia ($\alpha\mu\mu\sigma$, Sand). Die Naturhistoriker des classischen Alterthums kannten unseren heutigen Salmiak nicht; *Sal ammoniacum* nannten sie das Steinsalz. Geber, ein Chemiker des achten Jahrhunderts, war der erste, der den wirklichen Salmiak beschrieb; in den lateinischen Uebersetzungen seiner in arabischer Sprache abgefassten Werke, welche zuerst im 16. Jhrhundert erschienen, heist der Salmiak bald *Sal ammoniacum*, bald *Sal armoniacum*. Seit jener Zeit wurden diese beiden Namen, bald mehr der eine, bald mehr der andere gebraucht. Bis zum 17. Jahrhundert war der Name *Sal armoniacum* vorherrschend, gegen Ende desselben Jahrhunderts kam der zusammengesetzte Name Salmiak auf und wurde im 18. Jahrhundert der herrschende.

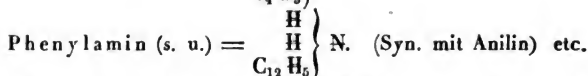
Es wird nicht erforderlich seyn, über die Verbindungen aller dieser Radicale mit anderen Elementen etwas weiteres zu erwähnen, als dass ihre Namen nach denselben Principien gebildet werden, welche wir oben bei der Behandlung der anorganischen Verbindungen dargelegt haben (Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium $= \text{NH}_4\text{S} + \text{HS}$, Aethyloxyhydrat $= \text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{HO}$, Formylsäurehydrat $= \text{C}_2\text{HO}_3 + \text{HO}$, Quecksilbercyanid oder Einfachcyanquecksilber $= \text{Hg Cy}$ etc.

Die Endsylbe in hat man zur Bezeichnung der verschiedenartigsten organischen Verbindungen benutzt, indem es lange Zeit an einem festen Princip für ihre Anwendung fehlte; so nannte man einen Bestandtheil der Blutkügelchen und die Ursache ihrer rothen Farbe Hämatin, *αἷμα*, Blut), ein Bestandtheil des Kampecheholzes, der durch Oxydationsprocesse in einen rothen Farbstoff übergeht, Hämatoxylin (*ξύλον*, Holz), und jenen Farbstoff selbst, Hämatëin; sodann verschiedene Modificationen des Eiweisses, Albumin (*albumen*), Fibrin (*fibra*, Faser), Casein; eine Modification des Amylums (welche in *Inula Helenium*, *Dahlia* und *Datisca* vorkommt), Inulin, Helenin, Dahlin und Datiscin; eine aus der Stärke durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken, Dextrin, einen im Steinkohlentheer enthaltenden Körper, Naphtalin, ferner gewisse stickstofffreie, indifferente, krystallisirbare Substanzen in manchen Pflanzen, z. B. Salicin (*salix*), Peucedanin (*Peucedanum*) etc.

Frühzeitig stimmte man jedoch darin überein, gewisse, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff oder aus diesen Elementen und Sauerstoff bestehende Pflanzenstoffe, welche hinsichtlich ihres chemischen Charakters und ihrer alkalischen Reaction mit dem Ammoniak mehr oder weniger Aehnlichkeit besitzen (Pflanzenbasen, Alkaloide), unter Benutzung der Endsylbe in zu benennen, z. B. Atropin (*Atropa Belladonna*), Solanin (*Solanum*), Chinin (Chinarinde), Morphin (auch Morpheum, wegen seiner einschläfernden Wirkungen, Morpheus), Emetin (*ἐμέειν*, sich erbrechen, von der brechenenerregenden Eigenschaft) etc. Lange Zeit kannte man nur solche natürliche organische Basen, und als man später künstliche Substanzen darstellen lernte, welche zu derselben Classe gerechnet werden mussten, behielt man auch für diese die Bildungsweise der Namen bei, z. B. Anilin, welches aus dem Indigo durch Einwirkung concentrirter Kalilauge gewonnen wird (*Indigofera Anil* — von *ἀνελκείω*, aufwickeln, entwickeln — heisst eine sehr rasch wachsende Indigo enthaltende Pflanze), Pikolin (*Pix* und *oleum*) ein Bestandtheil des Steinkohlentheers, Furfurin (aus dem Kleieöl durch Ammoniak gebildet, *furfur*, Kleie), Thialdin (*θείον* und Aldehyd, s. o., weil es aus Aldehydammoniak und Schwefelwasserstoff entsteht).

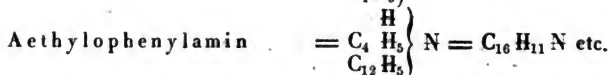
Unter den künstlich darstellbaren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloiden hat man in den letzten Jahren eine Anzahl kennen gelernt, welche in vielen Beziehungen eine überaus große Uebereinstimmung mit dem Ammoniak zeigen, und als Ammoniak betrachtet werden müssen, in welchem anstatt eines oder zweier oder aller drei Aequivalente Wasserstoff gewisse aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Alkoholradicale (Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl, etc.) in sehr mannigfaltiger Combination enthalten sind.

Die ganze Classe dieser Verbindungen nennt man **Amine**, und diejenigen derselben, in welchen 1 Aequivalent Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff vertreten ist, nach dem Vorschlage Hofmann's, **Amidbasen** (wiewohl sie eigentlich keine Basen sind, sondern erst durch Aufnahme der Elemente eines Aequivalentes Wasser zu Basen werden), und bildet deren Namen im Einzelnen, indem man an den Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs die Sylben **amin** anhängt, z. B.:

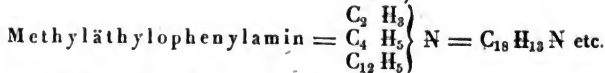
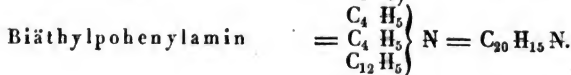


Kommen in einem Amin mehrere Kohlenwasserstoffe vor, so lässt man im Namen desselben die Namen der einzelnen, nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome aufeinander folgen, und deutet das mehrfache Vorkommen eines oder des anderen Kohlenwasserstoffs durch griechische Zahlworte an. Diejenigen dieser Amine, welche durch Ersetzung zweier Wasserstoffäquivalente in Ammoniak entstehen, nennt man im Allgemeinen **Imidbasen**.

Hierher gehören:

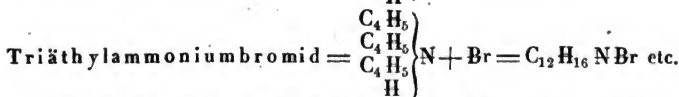
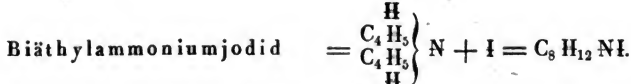
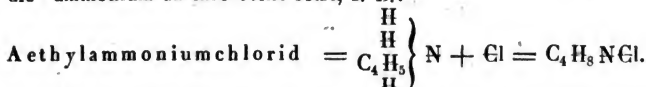


Amine, welche durch Eintreten von 3 Aequivalenten von Kohlenwasserstoffen statt des Wasserstoffes im Ammoniak entstanden sind, heißen im Allgemeinen **Nitrilbasen**, z. B.

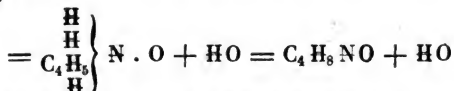


Treffen diese Amine mit Wasserstoffsäuren zusammen, so assim-

liren sie deren Wasserstoff und es bilden sich, dem Ammonium analoge, nicht isolirbare Radicale, welche mit dem Halogen zu einem Haloidsalz verbunden bleiben. Die Namen dieser Radicale bildet man aus denen der Amine, indem man die Endsybhen aus letzteren weglässt und die -ammonium an ihre Stelle setzt, z. B.:



Die Oxyde dieser Radicale könnte man im Allgemeinen, vielleicht nicht unzweckmäßsig Amidium-, Imidium-, Nitriliumoxyde nennen, im Besondern werden die Namen nach den für ähnliche Fälle bereits dargelegten Principien gebildet z. B. Aethylammoniumoxydhydrat



salpetersaures Biäthylammoniumoxyd, schwefelsaures Methylophenylammoniumoxyd, kohlensaures Methyläthylphenylammoniumoxyd etc.

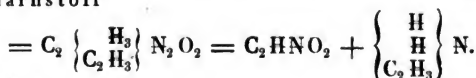
Treffen die Nitrilbasen mit den Halogenverbindungen der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe unter geeigneten Bedingungen zusammen, so assimiliren sie auch diesen Kohlenwasserstoff noch und bilden damit neue Radicale, welche mit dem Halogen zu Haloidsalzen verbunden bleiben, aus welchem sich Oxydhydrate (oft als krystallisirbare Körper) abscheiden lassen, welche als Ammoniumoxydhydrat anzusehen sind, in dessen Ammonium nun alle Aequivalente Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe ersetzt sind, so dass die Radicale die Formel $(\text{C}_x \text{H}_y)_4 \text{N}$

haben. Die Nomenclatur dieser Verbindungen wird sich am zweckmäßigsten aus folgenden Beispielen abstrahiren lassen:

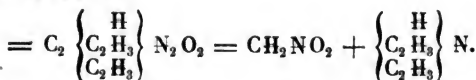


Teträthylammoniumoxydhydrat, schwefelsaures Teträthylammoniumoxyd etc.

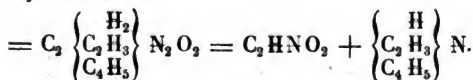
Das Ammoniak behält die Fähigkeit, seine Wasserstoffäquivalente gegen die genannten Kohlenwasserstoffe umzutauschen, auch in gewissen Verbindungen, z. B. im Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$), den Berzelius als eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit dem Paarling C_2HNO_2 ansieht und ihn Urenoxyd-Ammoniak ($\sigma\upsilon\rho\omicron\nu$, Harn; Uren würde das hypothetische Radical C_2HN seyn) nennt, nach Analogie seiner Namenbildung für die Alkaloide, welche er ebenfalls als solche Paarungen des Ammoniaks betrachtet (Atropinammoniak, Chininammoniak, Anilinammoniak etc.). Wie sich der Harnstoff aus cyansaurem Ammoniumoxyd bildet, wenn dessen wässrige Lösung erwärmt wird, so entstehen unter denselben Bedingungen aus den cyansauren Salzen der Amid-, Imid- und Nitriliumoxyde krystallisirbare Substanzen, welche in ihren äusseren Eigenschaften, so wie in ihrem chemischen Verhalten dem Harnstoff vollkommen ähnlich sind. Man nennt diese Verbindungen daher auch im Allgemeinen Harnstoffe und bildet ihre Specialnamen nach ähnlichen Grundsätzen wie die der Amine, z. B.: Methylharnstoff



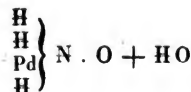
Bimethylharnstoff



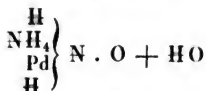
Methyläthylharnstoff



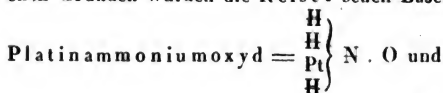
Bekanntlich wird trockenes Ammoniakgas von vielen wasserfreien Sauerstoffsalzen der Metalle absorbirt, wodurch Substanzen entstehen, welche von Berzelius gepaarte Verbindungen der Salze mit Ammoniak genannt wurden, z. B. $ZnO \cdot SO_3 + 5NH_3$ etc.; auch die Auflösungen, welche entstehen, wenn man Auflösungen jener Salze mit einem Ueberschuss von Ammoniaklösung vermischt, enthalten dieselben Substanzen. Vor Kurzem hat nun Hugo Müller nachgewiesen, dass aus der gelben Verbindung $PdCl + NH_3$ sich durch Silberoxyd ein krystallinisch darstellbarer Körper mit sehr entschieden ausgesprochenem alkalischen Charakter, wahrscheinlich von der Zusammensetzung PdH_4NO_2 , abscheiden lässt, welcher nach Analogie der oben behandelten Verbindungen als:



d. h. als Palladam moniumoxydhydrat angesehen werden muss. Aus der farblosen Verbindung $PdCl + 2NH_3$ lässt sich das alkalische Oxydhydrat $PdH_7N_3O_2$ abscheiden, welches nach der Formel:

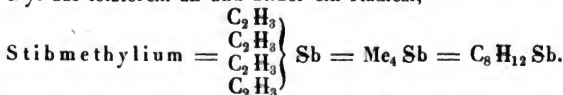


als ein Ammoniumoxydhydrat aufgefasst werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Palladium, ein anderes durch Ammonium vertreten ist und dessen Namen Ammonpalladammoniumoxydhydrat seyn würde (Müller nennt es, nicht consequent, Palladdiamin). Es ist von selbst klar, dass man die meisten der in Rede stehenden Verbindungen als nach diesem Schema zusammengesetzt ansehen kann. Aus ähnlichen Gründen würden die Reiset'schen Basen als:



angesehen werden können.

Die dem Ammoniak analogen Verbindungen dehnen sich nach einer anderen Richtung noch weiter aus. Wenn nämlich Stibmethyl (Sb Me_3), ein Radical, welches mit 2 At. Sauerstoff eine Basis bildet, und Jodmethyl aufeinander wirken, so eignet sich ersteres das Methyl aus letzterem an und bildet ein Radical,

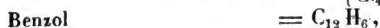
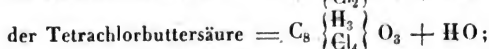
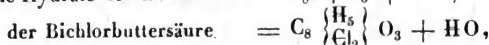
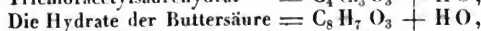
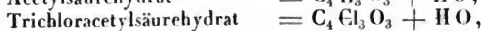
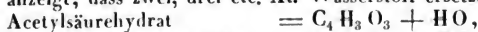


welches mit dem Jod zu einem Haloidsalz verbunden bleibt, und aus welchem sich durch Silberoxyd das Stibmethyliumoxyd, Me_4SbO , abscheiden lässt.

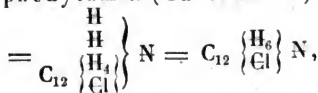
Die Endsylbe *ol* benutzt man zur Bezeichnung von Wasserstoffverbindungen organischer Radicale, welche mitunter aus gewissen Säurehydraten durch Austritt von 2 Aeq. Kohlensäure entstehen, z. B. Benzol (aus der Benzoësäure darstellbar, $\text{C}_{12}\text{H}_6 + \text{H}$), die Wasserstoffverbindung des Phenyls (von *φάλω*, ich scheine, weil Verbindungen desselben bei der Bereitung des Leuchtgas aus Steinkohlen entstehen) Cuminol, Amylol etc.

Wenn auch die meisten Chemiker, namentlich in Deutschland, den im Nachfolgenden zu erwähnenden Ansichten Laurent's oder Gmelins über die Constitution organischer Verbindungen in ihrer ganzen Consequenz nicht folgen, so nehmen sie doch jetzt ziemlich allgemein an, dass in vielen organischen Substanzen ein Theil oder aller Wasserstoff durch Halogene und Untersalpetersäure ersetzt werden können, ohne dass der Charakter der ersten Verbindung im Allgemeinen eine Aenderung erleidet, wobei sie jedoch in der Ausdehnung, welche sie diesem Gesetz zukommen lassen, sehr von einander abweichen. Die Namen der so entstehenden Substanzen bildet man ganz analog dem Verfahren Laurent's indem man mit dem Namen des ursprünglichen Körpers den der substituierenden Substanz auf eine zweckmäßige Weise

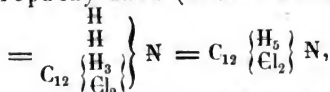
verbindet und nöthigenfalls durch die Syllben **Bi** (oder **Di**), **Tri** etc. anzeigt, dass zwei, drei etc. At. Wasserstoff ersetzt worden sind, z. B.:



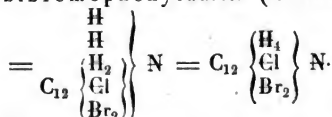
Chlorophenylamin (Chloranilin)



Bichlorophenylamin (Dichloranilin)

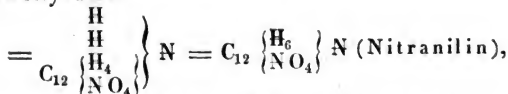


Chlorobibromophenylamin (Chlorobibromanilin)

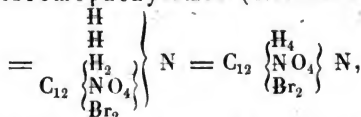


Sind Untersalpetersäure oder schweflige Säure die substituierenden Substanzen, so wendet man zur Bezeichnung der Derivate die Syllben **Nitro-**, beziehungsweise **Sulfo-** an, z. B.:

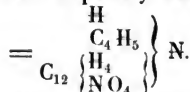
Nitrophenylamin



Nitrobibromophenylamin (Nitrobibromanilin)



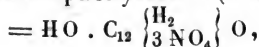
Aethylnitrophenylamin (Aethylnitranilin)



Hierher gehören ferner:

das Hydrat der **Phenylsäure** = $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}$ und

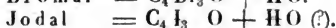
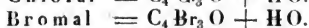
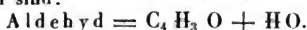
der **Trinitrophenylsäure** (**Pikrinsalpetersäure**)



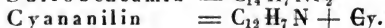
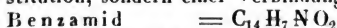
Naphtalin	$= C_{20} H_8,$
Nitronaphtalin	$= C_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} H_7 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\},$
Sulfonaphtalin	$= C_{20} \left\{ \begin{smallmatrix} H_7 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\},$
Nitrobenzol	$= C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\};$
das Hydrat der Salicylsäure	$= HO \cdot C_{14} H_5 O_5 \text{ und}$
das der Nitrosalicylsäure	$= HO \cdot C_{14} \left\{ \begin{smallmatrix} H_4 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_5,$
der Anissäure (auch Dragonsäure)	$= HO \cdot C_{16} H_7 O_5 \text{ und}$
der Nitranissäure	$= HO \cdot C_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} H_6 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_5 \text{ und}$
der Binitranissäure	$= HO \cdot C_{16} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_5.$

Wenn Amine entdeckt würden, in denen statt 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff Derivate jener Kohlenwasserstoffe vorhanden, in welchen aber wiederum mehrere Aequivalente Wasserstoff durch ein Halogen oder Untersalpetersäure vertreten wären, so würde eine consequente Durchführung des Nomenclaturprinzips, welches wir bei den Aminen erwähnten, zu unaussprechlich schwerfälligen Namen führen, in welchen Fällen es zweckmäfsig seyn würde, für gewisse Gruppen Trivialnamen, wie Anilin für Phenylamin, beizubehalten.

Chloral, Bromal und Jodal sind Acetylaldehyde (s. o.) in denen aller Wasserstoff ausser dem des Hydratwassers durch Chlor vertreten sind:



Man begegnet jedoch auch Anwendungen von der geschilderten Art der Nomenclatur, welche theils andere Substitutionsproducte bezeichnen, theils auch Substanzen, welche gar nicht Producte einer Substitution, sondern einer Verbindung sind, z. B.:



II. Theorie der Kerne.

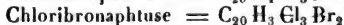
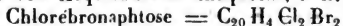
Nach der Ansicht Laurent's liegen allen organischen Verbindungen gewisse Kohlenwasserstoffe als Stammkerne (*Noyaux fondamentaux*, *Radicaux*¹⁾ *fondamentaux*) zum Grunde, denen die Fähigkeit zukommt, sich mit Wasserstoff, Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff, Schwefel zu Verbindungen zu vereinigen, welche in ihren charakteristischen Eigenschaften wesentliche Abweichungen zeigen. In den Stammkernen können ein, mehrere oder alle Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Atomen anderer Elemente, namentlich Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff, Stickstoff, und die Me-

¹⁾ Es möchte dieser Name wegen der möglichen Verwechslung mit den Begriffen der Radicaltheorie vor der Hand wohl zu verwerfen seyn.

talle ja selbst durch zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure, Ammoniak, Amid, Imid, Cyan etc. vertauscht werden, wodurch die abgeleiteten Kerne (*Noyaux dérivés, Radicaux dérivés*) entstehen, welche insofern den Charakter des Stammkerns theilen, als sie sich mit denselben Elementen wie jener vereinigen können. Die letzteren Verbindungen, welche verschiedene, aus demselben Stammkern herzuleitende Nebenkern, aber dasselbe andere Element in denselben Atomverhältnissen enthalten, zeigen in charakteristischen Eigenschaften wesentliche Aehnlichkeiten und gehören zu demselben Typus. Ein jeder Stammkern mit seinen Nebenkernen und den Verbindungen aller bildet eine Reihe (*Série*). Derselbe Typus wiederholt sich in der Regel in verschiedenen Reihen. Die Uebereinstimmung, welche Laurent zwischen den Stammkernen und Nebenkernen sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen findet, erklärt er dadurch, dass die einzelnen Atome in denselben zu einer ganz bestimmten Figur gelagert wären, welche fast mehr durch die Anzahl der Atome, als durch deren Substanz bestimmt würde, so dass ihr Wesen sich nicht änderte, wenn gewisse Atome aus ihr weggenommen und durch gleichviel Atome eines anderen Elementes ersetzt würden.

Die Namen der Stammkerne lässt Laurent auf en oder ene endigen, z. B. Ethen = $C_4 H_4$ (ölbildendes Gas), Palen = $C_2 H_2$, Naphten = $C_{20} H_8$ (Naphtalin); die der abgeleiteten Kerne statt auf en, auf ase, ese, ise, ose, use, alase, alese, alise, jenachdem 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Aequivalent Wasserstoff durch andere Elemente substituirt worden sind. Ist der Sauerstoff allein das vertretende Element, so wird außerdem eine andere Veränderung des Namens nicht vorgenommen: so heist Naphtase die Verbindung $C_{20} H_7 O$. Wenn dagegen Wasserstoff durch ein anderes Element oder eine Verbindung ersetzt worden ist, so wird der Name desselben dem Worte noch vorgesetzt, z. B. Chlor-Ethase = $C_4 H_3 Cl$, Chlor-Ethése = $C_4 H_2 Cl_2$, Chlor-Ethise = $C_4 H Cl_3$, Chlor-Ethose = $C_4 Cl_4$, Ninaphtase = $C_{20} H_7 NO_4$, wo 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure, Aminaphtise, $C_{20} H_3 (NH_2)_3$, wo 3 At. Wasserstoff durch 3 Aeq. Amid ersetzt worden.

Ist dagegen gleichzeitig eine Anzahl von Wasserstoffäquivalenten durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten eines anderen Elementes oder einer Verbindung und außerdem noch einmal dieselbe oder eine andere Anzahl von Wasserstoffäquivalenten durch eine äquivalente Menge eines dritten Elementes oder einer Verbindung vertreten, so ist es, weil die Gesamtzahl der substituirten Wasserstoffäquivalente stets aus der Endsylbe entnommen werden kann, nur noch erforderlich, bei einem der vor den Stamm gesetzten Namen der vertretenden Elemente oder Verbindungen die Aequivalentenanzahl anzugeben, was durch Anhängung desjenigen Vocals aus der obigen Tabelle geschieht, der der betreffenden Anzahl von Aequivalenten entspricht, z. B.:



Für ähnliche Typen in verschiedenen Reihen wendet Laurent in der Regel Gattungsnamen an, deren ausführliche Besprechung uns hier zu weit führen würde, und über welche wir auf Gmelin's Handbuch (4te Aufl. Bd. IV, S. 21 u. s. f.) verweisen. Nur wollen wir daraus

erwähnen, dass er in den von der Radicaltheorie als Säurehydrate betrachteten Substanzen die Elemente des Hydratwassers als in der Constitution der ganzen Verbindung auf eine ähnliche Weise befindlich ansieht, wie die übrigen Wasserstoff- und Sauerstoffatome. Wenn sich solche Säuren mit Basen verbinden, so findet, nach Laurent, nicht eine Substitution des Hydratwassers durch das Oxyd, sondern eine Substitution von einem oder zwei Aequivalenten Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten des Metalles neben Wasserbildung statt. Laurent bezeichnet daher sowohl die gewöhnlich Säurehydrate genannten Substanzen als auch ihre Salze als *sels monobasiques fondamentaux* und *sels bibasiques fondamentaux*, letzteres Beiwort zum Unterschiede von denjenigen Säuren und Salzen hinzufügend, welche aus den in Rede stehenden Verbindungen entstehen, wenn Wasserstoff derselben durch ein anderes Element oder eine Verbindung ersetzt wird, und welche er *sels monobasiques* beziehungsweise *bibasiques dérivés* nennt. Die von ihrem Hydratwasser befreiten Säuren, wenn sie darstellbar sind, heißen bei Laurent *Anhydrides*; *Prométallides* nennt er Verbindungen von Kernen, Stammkernen wie Nebenkernen mit 1 Aeq. Wasserstoff, weil dieselben den Metallen insofern ähnlich sind, als sie durch Aufnahme von Sauerstoff basenähnliche Oxyde bilden; es sind die Radicale von Berzelius, so ist z. B. Aethyl $= C_4 H_4 + H$ ein *prométallide fondamental*, Kakodyl, das daraus durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch $As H_2$ entstanden, ein *prométallide dérivée* $= C_4 H_3 As H_2 + H$ etc.

Gmelin, welcher im Allgemeinen der Auffassungsweise Laurent's folgt, könnte seine oben (S. 605) behandelten Vorschläge zu einer consequenten Nomenclatur auch auf die organischen Verbindungen anwenden, so dass z. B. der Alkohol Os- Ail- En, die Margarinsäure Iso- Ili- Jn-, Alan oder Iso- Ilo- On-, das margarinsäure Kali Iso- Ili- In- Patan oder Iso- Ili- Pat- On heißen würden; allein einerseits würde dadurch bei Verbindungen von größeren Mengen Atomen Kohlenstoffs und Wasserstoffs die Uebersicht über das Verhältniss zwischen Namen und Formel in einem Grade schwieriger, und anderseits die eigenthümliche Stellung der Kerne nicht charakteristisch bezeichnet werden. Er hält es daher für praktischer, den Stammkernen besondere Namen zu geben, welche mit einem Consonanten anfangen, zweisilbig sind und mit einem kurzen e endigen. Die Vocale a und e scheidet er in diesen Namen aus, um eine Verwechslung mit den Namen der Metalle zu verhüten, welche selten mit mehr als 2 Atomen in Verbindung vorkommen. Ein Wechsel in den Vocalen der Stammkerne ist nie erforderlich, weil dieselben nur zu 1 Atom Verbindungen eingehen. So nennt Gmelin das Palen Forme, das Aethen Vine, das Butyren Bute, das Amylen Myle, das Phänen Fune, das Styrol Styre, etc. Zur Bezeichnung der Nebkerne hängt er den ihrer Endsylbe beraubten Namen der Stammkerne diejenige Silbe an, welche nach der S. 618 entwickelten Vorschrift der den Wasserstoff substituierenden Aequivalentenzahl des eingetretenen Elementes entspricht, so ist $C_4 H_3 O$ Vinan, $C_4 H_3 Cl$ Vinak, $C_4 H_2 Cl_2$ Vinek, $C_4 H Cl_3$ Vinik, $C_4 Cl_4$ Vinok etc. Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und Imid, wenn sie statt Wasserstoff eingetreten sind, werden beziehungsweise durch art, ert, irt, ort, etc. (von Nitro), amt, ant und aft etc. bezeichnet, so heißt das Nitrobenzol $C_{12} H_5 NO_2$, Funart, das Binitrobenzol, $C_{12} H_4 (NO_2)_2$, Funert, das

Phthalimid, $C_{16}H_8(NH_2)O_4$, Styramton, das Sulfobenzol, $C_{12}H_5(SO_2)$, Funaft, etc.

Um die Verbindungen der Kerne mit Elementen, welche Gmelin die Hüllen der Kerne nennt, zu bezeichnen, setzt er vor den Namen derselben die Sylben, welche die Aequivalentzahlen der betreffenden Elemente angeben, jedoch mit der Abweichung von den früher gegebenen Regeln, dass in dieser Sylbe der Vocal dem Consonanten folgt, z. B. Sumpfgas, $C_2H_2.H_2 =$ Leforme, Aldehyd, $C_4H_3O.HO =$ Lanavinan, Essigsäure $C_4H_3O.HO_3 =$ Lanivinan, essigsaures Kali $=$ Patinvinan, Alkohol, $C_4H_3O.H_3O =$ Linavinan etc.

III. Einige besondere Gattungsnamen.

Für gewisse organische Verbindungen, welche nicht allein hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer chemischen Charaktere, sondern auch häufig hinsichtlich ihrer Entstehungsweise und ihrer Zersetzungsproducte eine unverkennbare Analogie zeigen, existiren Gattungsnamen, welche wegen ihres häufigen Gebrauches nicht übergangen werden dürfen. Da sie sowohl bei den Anhängern der Radicaltheorie als auch bei denen der Kerntheorie Anwendung finden, in welchem sie zur Bezeichnung der Laurent'schen Typen der verschiedenen Serien oder ähnlicher Hüllenkerne Gmelin's dienen, so haben wir ihre Erklärung bis hierher verschoben.

Wie der Begriff solcher Gattungen nach und nach aus der Erkenntniss mehrerer einzelnen Species sich entwickelt hat, so ist auch der Name derselben stets aus dem der zuerst bekannten Species hergenommen worden. Ausser den bereits oben abgehandelten Aether-, Alkohol- und Aldehydarten sind hier noch folgende Substanzen zu behandeln.

Man nannte z. B. eine Substanz, welche bei der trockenen Destillation gewisser essigsaurer Salze entsteht (und welche Viele für das Oxydhydrat eines zusammengesetzten Radicals ansehen) Aceton, und entlehnte von diesem Namen den Gattungsnamen Acetone, auch Ketone, für theils feste, theils flüssige, meistens indifferente Substanzen, welche aus den Salzen von der Formel $C_nH_{n-1}M + O_4$ oder $C_nH_{n-1}O_3 + MO$ neben $MO.CO_2$ durch trockene Destillation entstehen, und deren Specialnamen durch die Anhängesylbe on gebildet werden, z. B. Margaron, Valeron, etc.

Amide nennt man Substanzen, welche aus organischen Ammoniumoxydsalzen durch Austritt von 2 At. Wasser entstehen und deren specielle Namen von der Bezeichnung der betreffenden Säure abgeleitet werden. Sie sind zu betrachten als Verbindungen des Amids NH_2 mit einer Substanz, welche die betreffende Säure ist, weniger eines Atomes Sauerstoff, z. B. Oxamid (Oxalsäure und Amid, $C_2O_3 + NH_4O = C_2O_2 + NH_2 + 2HO$); Benzamid, Acetamid, Lactamid, etc. Amidsäuren entstehen aus den sauren Salzen organischer Säuren mit Ammoniumoxyd durch Verlust zweier Atome Wasser und können betrachtet werden als gepaarte Verbindungen des betreffenden Säurehydrats mit dem Amid, z. B. Oxamidsäure (auch Oxaminsäure), $C_2O_2.NH_2 + C_2O_3.HO$. Es ist, wenn Substanzen mit diesen Namen belegt werden sollen, wie auch bei den folgenden Fällen, nicht gerade erforderlich, dass sie aus dem betreffenden Ammoniumoxydsalz dargestellt werden können,

sondern es genügt schon die erwähnte Beziehung in der Zusammensetzung.

Nitrile und Imide (Nitrilsäuren) entstehen auf dieselbe Weise aus Ammoniumoxydsalzen, erstere aus neutralen, letztere aus sauren durch den Austritt von 4 Aeq. Wasser, z. B. Acetonitril ($C_4H_3O_3 + NH_4O = C_4H_3N + 4HO$), Benzonitril, Valeronitril, Naphtalimid ($C_{16}H_5O_7 \cdot NH_4O + C_{16}H_5O_7 \cdot HO = C_{16}H_5O_7 + C_{16}H_5O_5 \cdot NH + 4HO$). Bei vollkommener Consequenz würde eigentlich der Name Imid für Substanzen zu gebrauchen seyn, welche aus neutralen Ammoniumoxydsalzen durch Austritt von 3 Aeq. HO entstehen, so dass obiges Naphtalimid eigentlich eine gepaarte Verbindung eines Imids mit wasserfreier Naphtalinsäure wäre. Derartige Imide sind aber in ihrer Existenz sehr zweifelhaft.

Anilide und Anilidsäuren sind Substanzen, welche ihrer Zusammensetzung nach zu den Anilinammoniumoxydsalzen in derselben Beziehung stehen, wie die Amide und Amidsäuren zu den Ammoniumoxydsalzen, d. h. sich aus den Anilinammoniumoxydsalzen durch Verlust von 2 At. Wasser bilden, z. B. Oxanilid (oxalsaures Anilin) weniger 2 At. Wasser ($C_{12}H_8NO \cdot C_2O_3 - 2HO = C_{12}H_6N \cdot C_2O_2$) Benzanilid, Cumanilid, Succinalid, etc.; Oxanilidsäure ($C_{12}H_8NO \cdot C_2O_3 + HO \cdot C_2O_3 - 2HO = (C_{12}H_6N \cdot C_2O_2 + C_2O_3 \cdot HO)$), Succinanilidsäure, Carbanilidsäure etc.; ferner Anile werden Substanzen genannt, welche aus denselben Verbindungen durch Verlust von 4 At. Wasser entstanden gedacht werden können, (Succinanil $C_{12}H_8NO \cdot C_4H_2O_3 + HO \cdot C_4H_2O_3 - 4HO = C_{12}H_5N \cdot 2C_4H_2O_2$) etc., etc.

Camphene auch Therebene nennen manche Chemiker die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_4 , oder von polymeren Formeln, welche flüchtige Oele sind, z. B. das Terpentinöl — *oleum therebinteum* — etc. und das Campheröl, welches durch Erhitzen des Camphers mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht.

Chromogene nennt man in Pflanzen vorkommende farblose Substanzen, welche durch Einwirkung von Sauerstoff in ausgezeichnete Farbstoffe übergehen, z. B. weißer Indigo. Cs.

Nontronit hat Berthier ein zu Nontron (Dordogne, Frankreich) vorkommendes wasserhaltiges Eisenoxyd-Silicat genannt, welches später auch zu Andreasberg am Harz, zu Villefranche und zu Montmart bei Autun gefunden worden ist. Die Zusammensetzung dieser Nontronite verschiedener Fundstätten ist folgende:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Kieselerde . . .	44,0	41,31	41,10	40,68
Eisenoxyd . . .	29,0	35,69	37,30	30,19
Thonerde . . .	3,6	3,31	—	3,96
Talkerde . . .	2,1	—	—	2,37
Wasser . . .	18,7	18,63	21,56	23,00
	97,4	98,94 ¹⁾	99,96	100,20

a) Nontronit von Nontron, nach Berthier; (b) N. von Montmart, nach Jacquelin; (c) N. von Andreasberg, nach Biewend; (d) N. von

¹⁾ Außerdem noch 0,19 CaO und 0,9 CuO.

Villefranche, nach Dufrénoy. Wiewohl es diese Analysen herausstellen, dass es sich hier um nahe mit einander verwandte Species handelt, so bleibt eine völlige Identität derselben doch noch sehr zweifelhaft. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die Wassergehalte dieser Mineralien nicht alle richtig bestimmt wurden und dass die Abweichung der Analysen zum Theil durch eingemengte fremde Bestandtheile veranlasst worden ist. Will man sich auf Muthmaassungen einlassen, so kann man die Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 + 5\text{HO}$ oder $+ 6\text{HO}$ für den Nontronit aufstellen. Letzteres Verhältniss der Bestandtheile würde eine procentische Zusammensetzung von 40,8 Kieselerde, 35,3 Eisenoxyd und 23,9 Wasser erfordern. In einigen Arten des Nontronit scheint eine grössere oder geringere Menge des (basischen) Wassers durch eine entsprechende Menge Talkerde ersetzt zu seyn. — Es tritt dieses Mineral, als anscheinend amorphe Masse, stets derb oder in Nieren auf. Farbe strohgelb bis gelblichweiss und zeisiggrün; Strich fettglänzend. Undurchsichtig. Schimmernd bis matt. Specif. Gewicht = 2,08. — Ein dem Nontronit sowohl in seinen äusseren Eigenschaften, als hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung nahe stehendes Mineral ist der Chloropal. Nach Bernhardt und Brandes besteht derselbe aus:

	(derb)	(erdig)
Kieselerde . . .	46,0	45,00
Eisenoxyd . . .	33,0	32,00
Thonerde . . .	1,0	0,75
Talkerde . . .	2,0	2,00
Wasser . . .	18,0	20,00
	100,0	99,75

Die von v. Kobell dafür aufgestellte Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 + 3\text{HO}$ würde erfordern: 46,3 Kieselerde, 40,1 Eisenoxyd und 13,5 Wasser. Die Farbe des Chloropal ist zeisiggrün bis pistaziengrün, mitunter ganz ähnlich der des Nontronit. Beide Mineralien geben also Beispiele von der, auch noch durch andere Facta erwiesenen Thatsache, dass Eisenoxyd-Verbindungen grün gefärbt seyn können. Der Chloropal findet sich zu Unghwar in Ungarn, so wie zu Haar und Leitzersdorf bei Passau.

Th. S.

Norit. Eine von dem Norwegischen Mineralogen Esmark so benannte Gebirgsart, welche an der Westküste von Norwegen — besonders in der Umgegend von Flekkefjord (Hitterøe) und Egersund — so wie noch einigen anderen Punkten dieses Landes auftritt. Der petrographische Charakter dieses Gesteins dürfte dem eines an seinen augitischen Bestandtheilen (Hypersthen, Diallag) mehr oder weniger armen Gabbro sehr nahe kommen, und also kaum zu einer gesonderten Stellung berechtigen, wenn diese nicht durch geognostische Verhältnisse sowie auch dadurch gerechtfertigt würde, dass der Norit an vielen Stellen durch eine Beimengung von Titaneisen charakterisirt ist.

Th. S.

Norium. Die beträchtlichen Abweichungen zwischen den specifischen Gewichten von Zirkonen verschiedener Fundstätten, welche zwischen den Gränzen 4,03 und 4,4 — 4,7 liegen, veranlassten Svanberg¹⁾

¹⁾ Ann. der Physik. Bd. 66, S. 317.

zu einer näheren Untersuchung einiger, durch ihr geringes specifisches Gewicht ausgezeichneten schwedischen und norwegischen Zirkone (besonders von Stockholm und Fredriksvärn). In Verfolge dieser Untersuchung gelangte derselbe zu dem Resultate, dass die Zirkonerde keine einfache Erde sey, sondern aus einem Gemenge von zwei oder mehreren Erden bestehe, welche in den Zirkonen verschiedener Fundstätten in verschiedener relativer Menge auftreten. Namentlich schloss er dies aus folgendem Verhalten. Als eine Auflösung von salzsaurer Zirkonerde durch Oxalsäure theilweise gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat abermals theilweise durch Oxalsäure gefällt und diese theilweise Fällung noch einige Male wiederholt wurde, so zeigten die aus diesen verschiedenen Quantitäten oxalsaurer Zirkonerde bereiteten schwefelsauren Zirkonerden eine so variirende Zusammensetzung, dass die daraus für diese Erde berechneten Atomgewichte zwischen den Zahlen 938 und 1320 schwankten, während das ältere Atomgewicht der (gemengten) Zirkonerde = 1140 ist. Svanberg glaubte daher, dass in den Zirkonen jedenfalls wenigstens zwei verschiedene Erden enthalten seyen, deren eine er Norerde (ihr Radical Norium, von »Nore«, dem alten Namen Norwegens) benannte. Neuere Untersuchungen von Berlin ¹⁾ scheinen jedoch mit diesen Thatsachen nicht im Einklange zu stehen, indem Letzterer fand, dass die durch theilweise Fällungen mittelst Oxalsäure erhaltenen Niederschläge von oxalsaurer Zirkonerde so gut wie ganz gleich zusammengesetzt seyen; wenigstens ohne so erhebliche Verschiedenheiten zu zeigen, wie sie aus den oben angeführten Atomgewichten folgen müssten. Wenn aber auch hierdurch die Existenz der Norerde angefochten wird, so muss doch ein entscheidendes Urtheil hierüber von ferneren Untersuchungen abhängig gemacht werden.

Th. S.

Nosean (Nosin, Nosian), ein nach seinem Entdecker, Nose, benanntes Mineral vom Laacher See und Rieden in Rheinpreussen, welches dem Hauyn (s. d.) in mehrfacher Beziehung verwandt ist.

Th. S.

Nucin ist ein eigenthümlicher, von Brandes in der harten Schale der Kokosnüsse aufgefundener Stoff. Es ist braun, harzartig, löst sich nur schwer in Alkol, in Aether gar nicht, aber in Alkalien mit Leichtigkeit.

Wp.

Nuclein ist die eiweisartige Substanz der Krystalllinse des Auges; vergl. Blutbilder.

Nussöl s. Bd. III, S. 94.

Nuttalit (nach dem amerikanischen Mineralogen Nuttal) nannte Brooke ein Mineral, welches später von Dana dem Skapolith-Geschlechte beigezählt wurde. S. Skapolith.

Th. S.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 145.

O.

Obergährung s. Gährung.

Oberhefe s. Hefe u. Gährung.

Obsidian (zufolge einer Angabe des Plinius nach einem Römer Obsidius benannt, welcher diesen Stein zuerst aus Aethiopien gebracht haben soll) kann man alle glasigen Laven nennen, seitdem Abig gezeigt hat, dass die eigentlich so genannten — dunkelgefärbten, glasig dichten — Obsidiane, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, von dem schaumig und faserig glasigen Bimsstein (s. d.) nicht wesentlich verschieden sind. Der nähere Nachweis dieser Thatsache liegt in folgenden von Abich ¹⁾ erhaltenen analytischen Resultaten.

	1. (O.)	2. (B.)	3. (B.)	4. (B.)	5. (B.)	6. (O.)
Kieselerde . . .	60,52	60,79	61,08	62,42	62,29	62,70
SiO ₃ mit Titansäure	0,66	1,46	1,45	0,74	—	—
Thonerde . . .	19,05	16,43	17,37	14,72	16,89	16,98
Eisenoxyd . . .	4,22	4,26	7,77	6,84	4,15	4,98
Manganoxyd . .	0,33	0,23	0,62	0,18	Spur	0,39
Kalkerde . . .	0,59	0,62	1,46	3,25	1,24	1,77
Talkerde . . .	0,19	0,79	4,02	3,28	0,50	0,82
Natron	10,63	11,25	2,85	4,74	6,21	6,09
Kali	3,50	2,97	1,82	1,55	3,98	4,35
Chlor	0,30	0,53	1,63	2,41	3,89	0,52
Wasser	0,04					
	99,94	99,30	100,09	100,13	99,55	99,36
	(100,03) ²⁾	(99,33)	(100,07)		(99,15)	
	7. (B.)	8. (B.)	9. (B.)	10. (B.)	11. (B.)	12. (O.)
Kieselerde . . .	62,04	68,11	69,79	73,77	73,70	74,05
SiO ₃ mit Titansäure	—	1,23	—	—	—	—
Thonerde . . .	16,55	8,21	12,31	10,83	12,27	12,97
Eisenoxyd . . .	4,43	8,23	4,66	1,80	2,31	2,73
Manganoxyd . .	—	Spur	—	—	—	—
Kalkerde . . .	1,31	0,14	1,68	1,21	0,65	0,12
Talkerde . . .	0,72	0,37	0,68	1,30	0,29	0,28
Natron	6,39	8,32	6,69	4,29	4,52	4,15
Kali	3,66	1,60	2,02	3,90	4,73	5,11
Chlor	3,84	{0,70}	2,93	2,85	{0,31}	0,31
Wasser						
Kohlenwasserstoff	—	0,66	—	—	—	—
	99,16	99,20	100,00	99,15	100,00	100,00
	(98,94)	(99,30)	(100,76)	(99,95)		(99,94)

¹⁾ Dessen geologische Beobachtungen über die vulkanischen Erscheinungen, S. 62. Hieraus in Rammelberg's Handwörterb. Supplem. IV, S. 166.

²⁾ Die eingeklammerten Zahlen sind die, den angegebenen Mengen der Bestand-

1. Obsidian von Teneriffa. 2. Schaumiger Bimsstein von Teneriffa. 3. Desgl. von der Insel Ferdinandea. 4. Desgl. vom Vulcan von Arequipa (Bolivia). 5. Desgl. von Ischia. 6. Obsidian von Procida. 7. Schaumiger Bimsstein der Campi Flagraei. 8. Faseriger Bimsstein von Pantellaria. 9. Desgl. von Santorin. 10. Desgl. vom Cotopaxi. 11. Desgl. von Lipari. 12. Obsidian von Lipari.

Die den angeführten Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind bei:

	RO	R ₂ O ₃	SiO ₂
1 bis 4	= 1	: 3	: 9
6 und 7	= 1	: 3	: 10
	= 1	: 3	: 11
	= 1	: 3	: 13
	= 1	: 3	: 14
	= 1	: 2	: 15
11 und 12	= 1	: 3	: 17.

Wenigstens findet eine Annäherung an diese einfachen Proportionen Statt. Man ersieht daraus, dass, mit Ausnahme des Bimssteins vom Cotopaxi, die analysirten Obsidiane und Bimssteine die Basen RO und R₂O₃ in demselben Verhältnisse enthalten wie die Feldspathe, ja dass einige dieser Mineralien eine mit gewissen Feldspathen ganz oder doch annähernd übereinstimmende Zusammensetzung haben. Es ist nämlich

1 bis 4	= Oligoklas
6 und 7	= Loxoklas (s. Oligoklas)
5	= Oligoklas-Albit (s. Oligoklas).

Dagegen fehlt das Sauerstoff-Verhältniss des Albit und Orthoklas = 1 : 3 : 12, und die Species 9, 8, 11 und 12 sind noch kieselerde-reicher als diese beiden Feldspathe. Soviel dürfte aus Abich's Untersuchungen, wie aus den Obsidian- und Bimsstein-Analysen anderer Chemiker (Klaproth, Vauquelin, Berthier, Silliman, Erdmann) mit Sicherheit hervorgehen, dass diese vulcanischen Producte durch Schmelzung feldspathreicher Gebirgsarten entstanden sind. In Betreff der äusseren Verschiedenheit zwischen Obsidian und Bimsstein sagt Abich: »Bimsstein ist ein rein physikalischer Ausdruck für den bald faserigen, bald haarförmigen, bald schaumigen Zustand, den die Glas-laven (Obsidianlaven) der ganzen trachytischen, durch glasigen Feldspath charakterisirten Gesteinsreihe annehmen können.« Ferner bemerkt derselbe Folgendes. »Die Obsidiane geben beim Schmelzen im Platintiegel einen Bimsstein, der ihrem natürlichen um so ähnlicher ist, je ärmer an Kieselerde und je reicher an Alkali sie sind. Alle aber schmelzen, über diesen Punkterhitzt, zu grünlichen Gläsern zusammen. Nur ganze Stücke quellen mit intensivem weissen Lichte zur schaumigen Masse auf; das Pulver thut es nicht, sondern färbt sich braun. Der Gewichtsverlust bei dem Aufblähen beträgt nur die Hälfte von dem, welchen das Pulver schon beim bloßen Glühen erleidet, so dass also ein Theil der flüchtigen Stoffe in den Zellen eingeschlossen bleibt. Beim Obsidian und seinem Bimsstein zeigen die Analysen, dass so-

theile entsprechenden Summen. Dass die Summen, wie sie in dem Abich'schen Werke angeführt sind, hiermit in den meisten Fällen nicht stimmen, dürfte wohl auf Druckfehlern beruhen.

wohl die Summe beider Alkalien als auch ihre Differenz ziemlich gleich ist; nur enthält der Bimsstein im Durchschnitt $\frac{1}{2}$ Procent weniger Kali als sein Obsidian, welcher 0,46 Proc. mehr Natron enthält. Vielleicht wird also das Aufblähen durch Verflüchtigung von Kali (?) bewirkt und ist eine Entglasung. Ausser Chlor und Wasser sind andere flüchtige Stoffe nur ausnahmsweise vorhanden, und die schwarze Farbe rührt nicht unbedingt von Kohlenstoff-Verbindungen her, da solche Obsidiane ein weisses Pulver geben. Das Chlor, welches ohne Zweifel als Chlornatrium vorhanden ist, kann (durch Wasserzersetzung) als Chlorwasserstoff entweichen, wodurch der Natrongehalt erhöht wird. Das Wasser, da es nur durch Glühen entfernt werden kann, ist chemisch gebunden.« Das Auftreten chemisch gebundenen Wassers in so evident vulcanischen Schmelzproducten, wie Obsidian und Bimsstein; ist eine sehr beachtenswerthe Thatsache, welche es rechtfertigt, dass dem Wasser bei der Bildung der älteren krystallinischen Silicat-Gesteine eine Rolle beigelegt wird (s. Granit, Bd. III, Seite 685 — 689).

Der Obsidian kommt theils in grossen derben Massen (vulcanischen Strömen), theils in Kugeln und in stumpfkantigen oder rundlichen Körnern und Geröllen vor. Er hat vollkommen muschligen Bruch und überhaupt den Habitus eines meist schwarz, grünlich schwarz oder grau gefärbten Glases. Härte zwischen der des Feldspaths und Quarzes schwankend. Specif. Gew. = 2,41 — 2,57. Die Eigenschaften des Bimssteines weichen von denen des Obsidians nur durch die gedachte physische Gestalt des ersteren ab. — Ausser den eben genannten Fundstätten beider Mineralien ist besonders noch Island zu erwähnen.

Th. S.

Obstäther nennt Trautwein ein Product, welches er erhielt, indem er Fuselöl mit Braunstein und Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirte. Das ätherartige Product soll Amylaldehyd seyn (vielleicht mit valeriansaurem Amyloxyd gemengt); es zeigt einen ausgezeichneten Obstgeruch, der nach einiger Zeit in den der Valeriansäure übergeht. Wenn auch darnach vermuthet werden kann, dass es wirklich Amylaldehyd ist, so spricht dagegen sein Verhalten gegen kaustisches Kali, das es nicht verändert; wie es sich gegen Silbersalz verhält, ist nicht geprüft.

Es ist bekannt, dass verschiedene Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen einen eigenthümlichen Obstgeruch haben; man hat in neuerer Zeit Lösungen solcher Verbindungen in 8 bis 12 Theilen Alkohol als »künstliche Fruchtsenzen« benutzt; eine solche weingeistige Lösung von buttersaurem Aethyloxyd ist Ananasessenz, von valeriansaurem Amyloxyd ist Aepflessenz; die Lösung von essigsäurem Amyloxyd mit wenig essigsäurem Aethyloxyd giebt Bergamottbirnenessenz, die des pelargonsauren Aethyloxyds giebt (nach Wagner) Quittenessenz. Ob die Früchte die genannten Verbindungen wirklich enthalten, ist noch nicht durch den Versuch erwiesen.

Fe.

Obstessig (Fruchtesig zum Theil). Durch die sogenannte saure Gährung aus Obstwein oder Cider dargestellter Essig; er ist meistens schwach gelb gefärbt, zeigt einen vom Weinessig verschiedenen Geruch, enthält die extractiven Bestandtheile des Obstweins, namentlich Aepfelsäure und Citronensäure; es fehlt der Weinsteingehalt des

Weinessigs (vergl. d. Art. Essigfabrikation, Bd. II, S. 985 und 1010).

Fe.

Obstwein s. Most u. Wein.

Obstzucker s. Fruchtzucker u. Traubenzucker.

Ocher, Ocker ($\omega\chi\rho\alpha$, von $\omega\chi\rho\sigma$, schmutzig gelb, röthlich) nennt man zunächst diejenigen natürlich vorkommenden pulverförmigen oder doch leicht zerreiblichen Mineralstoffe, welche jene Farbe an sich tragen, wie dies besonders beim Eisenoher (s. d.) der Fall ist. Später hat man diese Benennung auch auf anders gefärbte metallische Fossilien von erdiger Beschaffenheit ausgedehnt, wie Molybdänoher, Nickelocher, Uranocher, Wismuthocher (s. d.). Alle Ocherarten sind Verwitterungs- oder jedenfalls Zersetzungs-Producte metallischer Mineralien. Viele derselben, wie namentlich manche Eisenoher, treten nicht rein auf, sondern enthalten verschiedene Substanzen in mechanischer Beimengung, wodurch die verschiedenen Nüancen ihrer Farbe bedingt werden. Mehrere Ocherarten werden als Malerfarben benutzt.

Th. S.

Ochran, syn. mit Bol.

Ochroit nannte Klapproth den Cerit (s. d.) wegen der Eigenschaft desselben, durch Glühen seine dunkle Farbe in eine licht ockergelbe umzuändern.

Th. S.

Ochroiterde s. Ceriumoxyd Bd. II, S. 115.

Ocoteaöl, Ocoteacamphor, syn. mit Lorbeeröl-Camphor.

Ocubawachs ist ein brasilianisches Pflanzenwachs; es besteht (nach Lewy) aus 74,0 Kohlenstoff, 11,3 Wasserstoff und 14,7 Sauerstoff; eine Formel lässt sich aus dieser Elementaranalyse nicht berechnen, da keine Verbindung dargestellt und überhaupt gar nicht nachgewiesen ist, ob dasselbe nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen sey. Das Wachs stammt von einer *Myristica*, nach Adolf Brongniart, entweder von *M. ocuba* Humb. et Bonpl., oder *M. officinalis* Mart., oder von *M. sebifera* Swartz (*Viola sebifera* Aublet). Der Strauch wächst in der Provinz Para (wahrscheinlich auch im französischen Guyana); er findet sich dort namentlich in morastigen Gegenden, besonders an den Ufern des Amazonenflusses und seiner zahlreichen Nebenflüsse; er ist in Peru so häufig, dass man dort (nach Ligaud) die Monate Januar bis März mit der Ernte der Früchte beschäftigt ist. Die Frucht hat die Gestalt und die Gröfse einer Flintenkugel; der Fruchtkern ist in einer dicken, schön rothen Schale eingeschlossen. Das Wachs wird aus den geschälten und zerstoßenen Kernen durch Auskochen mit Wasser erhalten; man erhält aus 100 Theilen Kerne 18 bis 19 Theile Wachs. Das Ocubawachs gleicht im Aeufseren dem gewöhnlichen Bienenwachs, es ist weißlich gelb, schmilzt bei 36°, und löst sich in siedendem Weingeist. Es lässt sich leicht bleichen und wird dann vollkommen weiß. Es wird in Belem, der Hauptstadt von Para, in großer Menge zur Fabrikation von Kerzen verwendet.

Fr.

Octoedrit s. Anatas Bd. I, S. 402.

Odmyl (abgeleitet von ὀδμή, der Geruch) nennt Anderson ¹⁾ das hypothetische Radical eines von ihm entdeckten schwefelhaltigen Oeles; diesem selbst giebt er den Namen! Schwefelodmyl.

Das Schwefelodmyl, $C_8H_8S_2$, entsteht bei der Destillation ölsäurehaltiger Fette mit Schwefel, ist im reinen Zustand nicht analysirt; wahrscheinlich ist es das aus der Quecksilberverbindung (s. u.) durch Schwefelwasserstoff abscheidbare, helle farblose Oel, welches einen widrigen an gewisse Umbelliferen erinnernden Geruch besitzt, auf Wasser schwimmt und in weingeistiger Lösung mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid die unten beschriebenen Niederschläge bildet. Gemengt mit anderen Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen erhält man dasselbe auf folgende Weise: Oelsäure oder ölenthaltigen Fette (Anderson benutzte hauptsächlich Leinöl) werden mit Schwefel in einem geräumigen Kolben, in dessen Hals eine gerade, bis in den Bauch reichende und eine zweite einfach gebogene unterhalb des Korkes mündende Glasröhre eingefügt ist, so erhitzt, dass durch die gerade Röhre allmählig kleine Stückchen Schwefel zugeworfen, die aus dem gebogenen Rohr entweichenden Dämpfe aber durch einen Kühlapparat in eine Vorlage und von da in ein zweites Gefäß mit Weingeist geleitet werden. Bei der Rectification des dunkelröthlichbraunen Destillats geht anfänglich ein vollkommen durchsichtiges, farbloses, leicht bewegliches Oel, von starkem, äußerst widrigem Knoblauchgeruch über; dasselbe ist leichter als Wasser, darin wenig löslich, wird reichlich von Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen gelöst; es beginnt bei 72° zu siedend, aber ununterbrochen steigt das Thermometer bis auf 180° , und es war Anderson nicht möglich, durch fractionirte Destillation ein ungemengtes Product zu erlangen. — Der flüchtigere Theil enthielt 75,03 Proc. Kohlenstoff und 12,20 Proc. Wasserstoff, eine Portion von höherem Siedpunkt gab 79,95 Proc. Kohlenstoff und 12,75 Proc. Wasserstoff.

Rauchende Salpetersäure oxydirt den Schwefel des Oeles zu Schwefelsäure. — Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der weingeistigen Lösung eine leichte Trübung und giebt beim Kochen einen Niederschlag von Schwefelmetall. — Essigsaures Bleioxyd zeigt dieselben Erscheinungen.

Verbindungen des Schwefelodmyls: 1) mit Quecksilberchlorid: Schwefelchlorquecksilberodmyl. Formel: $(C_8H_8S_2 + Hg_2Cl_2) + (C_8H_8S_2 + Hg_2S)$.

Die Verbindung wird dargestellt durch Vermischen einer weingeistigen Lösung des Oeles mit Quecksilberchlorid; nachdem der weisse Niederschlag auf dem Filter mit Aether bis zur Entfernung des anhängenden Oels gewaschen ist, wird er in kochendem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten ein weißes krystallinisches Pulver von Perlmutterglanz sich ausscheidet. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint dieses aus sechsseitigen Tafeln bestehend, welche wegen Abrundung zweier gegenüberliegender Ecken an die Gestalt der Fassdauben erinnern. Auch nach längerem Auswaschen mit Aether besitzt das Pulver noch einen schwachen ekelregenden Geruch, der beim Erwärmen stärker hervortritt, reizt zum Niesen, ist unlöslich in Wasser und wird davon nur

¹⁾ Journal für prakt. Chem. XLII, S. 1.

schwer befeuchtet, löst sich kaum in Aether und kaltem Weingeist, wenig in (mehreren hundert Theilen) kochendem Alkohol und Terpentinöl, leichter in Steinkohlenöl. Bei stärkerem Erhitzen liefert es ein eigenthümliches Oel; mit Aetzkali übergossen gelbes Quecksilberoxyd; in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, schwarzes Schwefelquecksilber und ein Oel, das reines Schwefelodmyl zu seyn scheint und oben beschrieben worden ist.

2) Mit Platinchlorid: Schwefelchlorplatinodmyl; Formel: $(C_8H_8S_2 + PtCl_2) + (C_8H_8S_2 + PtS)$.

Anderson erhielt diese Verbindung aus dem leichter flüchtigen Oel durch Vermischen der weingeistigen Lösung mit Platinchlorid; die sogleich entstehende Trübung verstärkte sich allmählig zum Niederschlag, der von schön schwefelgelber Farbe, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol war, beim Erhitzen dasselbe übelriechende Oel als die Quecksilberverbindung unter Schwärzung und Hinterlassung von Schwefelplatin lieferte und sich mit Schwefelammonium in ein braunes Pulver verwandelte.

Ob dieses Product eine reine ungemengte Verbindung war, oder ob die gefundenen Zahlen nur zufällig auf eine der Quecksilberverbindung entsprechende Formel sich zurückführen lassen, hat Anderson noch nicht ergründet — letztere Vermuthung wird durch den Umstand unterstützt, dass Oelportionen von 140° bis 180° Siedepunkt orangefarbene Platinniederschläge erzeugten, welche 49,00 bis 49,51 und 49,66 Proc. Platin enthielten und dass die Niederschläge der nächstflüchtigeren Oelportionen verhältnissmäßig ärmer an Platin waren.

Weitere Verbindungen des Odmyls sind nicht bekannt, und es dürfte darum gewagt seyn, schon jetzt eine rationelle Formel für dasselbe und seine Verbindungen zu entwerfen; nach den Formeln von Anderson, die sich auf wenig mehr als eine Analyse der Quecksilberverbindung stützen, sieht man nicht ein, wie aus der Verbindung $C_8H_8S_2$ und Quecksilberchlorid die Verbindung $C_{16}H_{16}S_5Hg_4Cl_2$ und aus dieser durch Schwefelwasserstoff wiederum Schwefelodmyl entstehen soll. Wegen der Aehnlichkeit, welche zwischen dem in Rede stehenden Destillationsproduct und den Allylverbindungen stattfindet, und auf welche bereits Anderson selbst aufmerksam gemacht hat, giebt Löwig ¹⁾ dem Odmyl die Formel: C_8H_7 , dem Schwefelodmyl, das er Odmylschwefelwasserstoff nennt, die Formel: $C_8H_7S + HS$, der Quecksilberverbindung die Formel: $(C_8H_7S_2 + 2HgCl) + C_8H_7S + 2HgS$, der Platinverbindung die Formel: $(C_8H_7S_2 + PtCl_2) + (C_8H_7S + PtS_2)$.

Auch diese Formeln sind schwierig von einander abzuleiten, wenn man nicht noch die Summe der Schwefelatome auf 4 herabsetzt.

Laurent ²⁾ stellt die Formeln $C_8H_9ClHg_2S_2$ und $C_8H_9ClPtS_2$ als den Analysen und Reactionen angemessener auf. M.

Odorin s. Thieröl.

Oefen. Es sollen hier nur diejenigen Oefen näher beschrieben werden, welche in den Laboratorien des Chemikers eine häu-

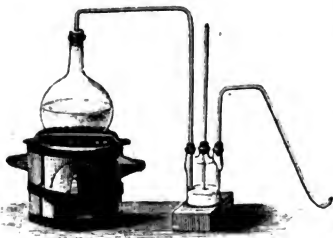
¹⁾ Löwig, Grundriss der organ. Chemie. (Braunschweig 1852) S. 152.

²⁾ Journal für prakt. Chem. LI, S. 243.

fige Anwendung finden. Die Oefen zu technischen Zwecken, meist nur für eine specielle Operation eigens construirt, sind in den Artikeln, welche über den Gegenstand handeln, zu dessen Darstellung sie benutzt werden, genau beschrieben und abgebildet, z. B. der Kaliumofen in dem Art. Kalium, der Hohofen im Art. Eisen u. s. w.

1) Tragbare Oefen. Man bedarf häufig kleiner-Oefen, um auf Holzkohlen Abdampfungen, Destillationen u. s. w. vorzunehmen. Es eignen sich hierzu Graphittiegel, die man von beliebiger Gröfse überall erhalten kann, recht gut. Man schneidet unten am Fusse mit der Stichsäge ein parallelepipedisches Stück aus, von etwa 1 — $1\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Tiegel Umfang, legt einen runden Rost von solcher Gröfse in den Tiegel, dass bis zu dem oberen Rande noch genügender Raum für die erforderlichen Kohlen bleibt, umgiebt den oberen und unteren Rand des Tiegels mit Reifen von starkem Eisenblech und verbindet diese durch einige senkrechte Streifen desselben Bleches. Die Luft tritt durch die eingeschnittene Oeffnung unter den Rost und der Zug kann durch theilweises oder ganzes Einsetzen des ausgeschnittenen Tiegelstückes vermindert oder ganz gehemmt werden. Wer alte Graphittiegel z. B. in Münzwerkstätten, zu kaufen Gelegenheit hat, kann sehr billig gute Oefen auf diese Weise darstellen; an anderen Orten verfertigen auch die Töpfer ähnliche Oefen, Fig. 32, die noch über dem Roste mit einer kleinen Oeff-

Fig. 32.



nung zum Nachlegen von Kohlen versehen sind und deren Haltbarkeit man ebenfalls durch Binden mit Eisenblechstreifen oder starkem Draht zu vermehren strebt. Aber sie zerspringen meist sehr bald so stark, dass sie noch viel rascher als die Graphittiegel zerfallen. Man hat daher jetzt gewöhnlich gusseiserne Oefen zu diesem Zweck. Diese sind zwar dauerhaft, strahlen aber viel

Wärme aus, was theils lästig, theils brennmaterialraubend ist. Vergewiss würde man versuchen, die ziemlich glatte Innenseite mit Thon zu beschlagen, um die gerügten Uebelstände zu vermeiden, der Thon würde immer wieder abspringen. Deshalb verfertigt man die Oefen aus starkem Eisenblech, wie beistehende Fig. 33 zeigt. Der obere Rand wird

Fig. 33.



nach Innen 1 Zoll breit rechtwinklig umgefaltet, ebenso die Ränder um die Thüren herum und die Ränder der Thüren selbst. Alle 4 Zoll Entfernung auf der ganzen Fläche des Ofens, wird das Eisenblech durchbohrt und ein, nach Innen einen schwachen Zoll vorragender Eisenstift festgenietet; die einzelnen an ihrem inneren Ende geschlitzten Stifte verbindet man netzartig durch Eisendrähte, welche man in die Schlitzten festklemmt. Man drückt nun feuerfesten Thon, der mit erbsengroßen Stücken Chamottesteinen, soviel als möglich, vermengt wurde, gleichmäßig zwischen die Ofenwand und das Drahtnetz ein

und bedeckt dieses etwa noch einen Viertelzoll dick mit derselben Masse so, dass die etwas über einen Zoll dicke Thonaukleidung nichts mehr von dem Draht oder den Stiften im Inneren des Ofens sehen lässt. Diese Oefen, welche Lühme in Berlin zuerst anfertigen liefs und nach dem sie genannt zu werden pflegen, haben nur den Nachtheil, dass sie stark durch Rost leiden und zwar desto mehr, je weniger sie gebraucht werden. Von aussen kann man sie durch Anstrich mit Sell'schen Steinkohlentheerlack einigermaassen schützen, der nur, wenn sie zu Schmelzungen benutzt werden, die lange dauern, durch die allmähig durchdringende Hitze leidet und dann zu erneuern ist. Aber der Thon im Inneren condensirt alle Arten von Dämpfen und das Blech rostet von dort aus allmähig durch; ein fortwährend im Laboratorium stehender und nicht immer gebrauchter Ofen hält jedoch leicht 12 und mehr Jahre lang.

Recht bequem und zweckmäfsig ist der in Fig. 34 abgebildete Ofen. Ein dem eben beschriebenen in seinem Feuerungsraum ganz gleicher

Fig. 34.

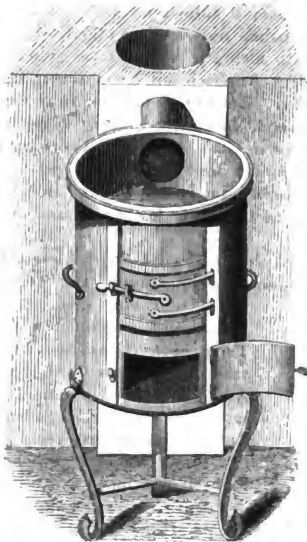


Ofen, der von drei etwa 3 Fufs langen, unten durch einen Triangel verbundenen Eisenstangen getragen wird, dessen Aschenfall aber zu einer, bis fast zur Erde reichenden 6 Zoll weiten Röhre verlängert ist, bietet folgende Vortheile. Er besitzt an und für sich eine in den meisten Fällen bequeme Höhe und hat einen lebhafteren Zug als alle vorhergehend beschriebenen, indem der unten in den röhrenförmigen Aschenfall eintretende Luftstrom hier erwärmt wird, theils beim Hinüberstreichen über die mit glühenden Kohlenstückchen vermengte niedergefallene Asche, theils in der Röhre, welche durch Strahlung und directe Leitung erhitzt ist. Um auch anderes Feuermaterial als Holzkohle anwenden zu können, ohne durch den Rauch belästigt zu werden, hat man den in Fig. 35 (s. f. S.) gezeichneten Ofen construiert. Man

muss aber in der Lage seyn, sein Rauchrohr in einen Schornstein zu führen oder dasselbe 6 — 8 Fufs lang senkrecht verlängert ins Freie zu leiten. Da sich Holz, Torf, Steinkohlen gleich gut in solchen Oefen verwenden lassen und beide letztere weit billiger als die Holzkohlen zu stehen kommen, so mag man mit Recht von dem nicht unbedeutenden Verlust an Wärme absehen, der durch das rasche Abziehen derselben nach dem Rauchrohre und ihre geringe Wirkung gegen die aufgesetzte Schale, Kessel u. s. w. entsteht.

- Um die kleinen tragbaren Oefen zu Schmelzungen in Tiegeln

Fig. 35.

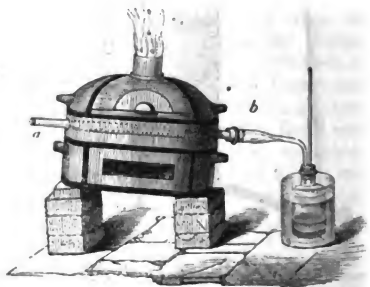


wirksamen Schmelzofen, in welchem, wenn er einmal erhitzt ist, selbst Coaks von 1 — 1½ Zoll Gröfse vortrefflich brennen. Derselbe

Fig. 36.



Fig. 37.



Ofen besitzt zwei kleine Thürchen unmittelbar oberhalb der Traggriffe, Fig. 33 c, welche dazu dienen, um eine Porcellanröhre oder einen Flintenlauf durch das Feuer stecken zu können, falls man die Erhitzung eines solchen beabsichtigt. Zweckmäßiger hierzu sind längliche Oefen wie Fig. 37 zeigt, da in den runden Oefen nur ein zu kurzes Röhren-

stück erhitzt werden kann, auch der Rost meist zu weit entfernt liegt, somit unnützer Kohlenverbrauch entsteht.

Für Destillationen im Sandbade ist wiederum der Lühme'sche Ofen vortrefflich eingerichtet. Man setzt auf den eigentlichen Ofen einen Ring von Eisenblech, Fig. 38, und hängt in diesen die Capelle

Fig. 38.



Fig. 39.



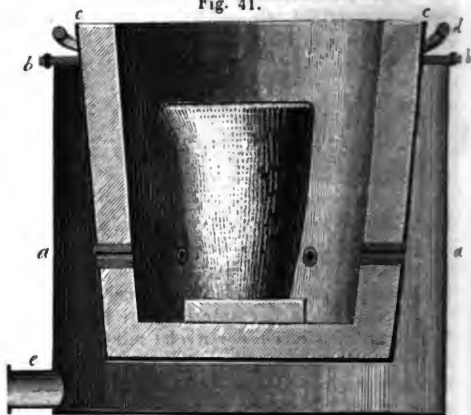
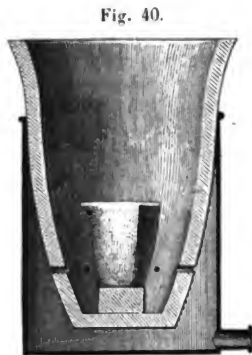
Fig. 39 ein. Zwischen ersterem und letzterem bleibt ein etwa $\frac{3}{4}$ Zoll breiter, ringförmiger Raum frei, der den Verbrennungsproducten gestattet, aufzusteigen und durch die Oeffnungen *gg* auf dem Capellenrande zu entweichen.

Sollte die Wärme zu groß werden, so lässt sich dieselbe durch theilweises oder völliges Verschießen der Oeffnungen sehr mäßigen. Um auch den oberen Theil der Retorte warm zu erhalten und die Condensirung der Dämpfe zu vermeiden, hat man noch einen, Fig. 38 ähnlichen, etwas kleineren, an der unteren Seite mit einer Blechscheibe geschlossenen Ring von Eisenblech, der nicht mit Chamotte ausgefüllt wird. Diesen Deckel stülpt man über die eingesetzte Retorte und verhindert dadurch das Entweichen der äußeren Wärme. Der Retortenhals findet unter allen Umständen reichlichen Raum in den Ausschnitten der Capelle und des Deckels.

Sehr hohe Temperaturen lassen sich jedoch mit allen diesen Oefen nicht erzeugen und man bedarf hierzu entweder Schmelzöfen mit langen Rauchröhren oder Gebläseöfen. Den einfachsten Gebläseofen erhält man wiederum aus einem Graphittiegel; man schneidet dicht über dem Boden ein rundes Loch ein, in welches die Düse des Blasebalges oder des Ventilators gut passt, legt darüber einen Rost, auf den man einen nicht zu niedrigen Tiegelfuß stellt, um den Tiegel selbst mitten in die Gluth zu bringen. Bedecken des Tiegelfußes mit Holzkohlenpulver, ehe man den Tiegel aufstellt, verhindert das Zusammenschmelzen. Bringt man eine Oeffnung in dem Aschenfall des Lühme'schen Ofens für die Aufnahme der Gebläsedüse an und schließt die Aschentüre, so ist auch zu diesem Zwecke der Ofen vollkommen brauchbar. Noch wirksamer sind Oefen, welche wie Fig. 40 (s. f. S.) construirt sind. In einen Cylinder von starkem Eisenblech, der an seinem Boden eine Oeffnung für die Düse des Gebläses hat, wird ein Graphittiegel eingehängt, den man etwa 3 Zoll hoch von der inneren Bodenfläche mit 6 bis 8 Löchern von $\frac{1}{2}$ Zoll Weite durchbohrt. Bedarf man größerer Oefen, so fertigt man den äußeren Cylinder von um so stärkerem Sturzblech, nietet obenauf einen starken, nach Innen ragenden Ring von Gusseisen und hängt, wie Fig. 41 (s. f. S.) zeigt, einen etwas conischen, mit einer 2 Zoll dicken Lage von Chamotte ausgekleideten Cylinder ein (Sefström'scher Ofen). Dieser wird zweckmäßig mit einem Drahtnetz, wie oben genau bei dem Lühme'schen Ofen beschrieben, zur Festhaltung der Chamotte versehen, diese aber aus ganz feuerfestem Thon, mit möglichst viel Stückchen schon gebrannten Thones gemengt, angefertigt, langsam getrocknet und langsam erhitzt. In die 8 Oeffnungen sind 2 Zoll lange eiserne Röhren von $\frac{1}{2}$ Zoll innerer Weite und mindestens halbzölliger Wandstärke eingienietet. Sie dürfen nicht über den Thon vorragen. Sollte der Schluss der Cylinder an dem oberen Ringe nicht mehr ganz genügen, so beschmiert man diesen vor dem

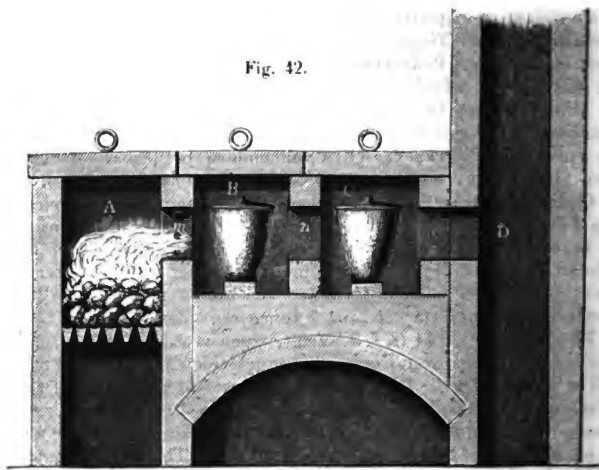
Einsetzen des inneren Cylinders mit geschlemmtem Thon, dem etwas Kuhhaare beigemischt sind.

Fig. 41.



2) Feststehende Oefen. Wo dieselbe Schmelzoperation häufig und öfter nach einander wiederholt zu werden pflegt, ist beistehend gezeichneter Flammofen, Fig. 42, von der besten Wirkung. Er ist ganz aus Chamottestei-

Fig. 42.



nen gebaut, die mit feuerfestem Thon verbunden sind. Man muss starkflammendes Brennmateriel anwenden. Durch die senkrechte Oeffnung *m* gelangt die Stichflamme des in *A* angehäuften Brennmateriels zu dem Tiegel *B*, umspült diesen und erhitzt noch lebhaft den ebenso gestellten

Tiegel *C*, indem sie durch den Schlitz *n* auf diesen geleitet wird. Nach genügendem Schmelzen des Inhaltes von *B* kann, wenn nöthig, *C* leicht an die Stelle jenes gehoben und in *C* ein neubeschickter Tiegel vorgewärmt werden. Man hat von der Hitze bei diesen Ofen außerordentlich wenig zu leiden. Durch Anbringung einiger Oeffnungen, welche Luft bei *m* zulassen, aber auch beliebig verschlossen werden können, wird die Flamme ganz rufsfrei erhalten, wobei man sich nur, der Abkühlung halber, vor zu großer Luftzufuhr zu hüten hat. Beistehende Fig. 43

Fig. 43.

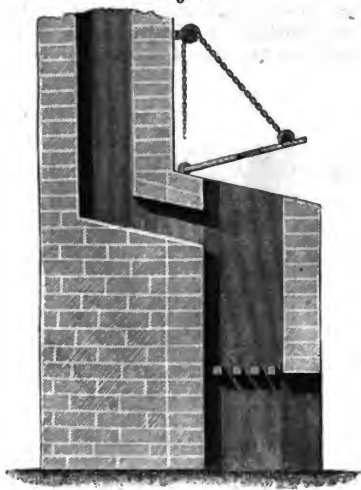


Fig. 44.

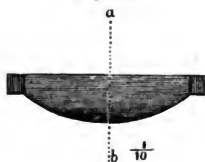


Fig. 45.

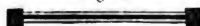


Fig. 46.



zeigt einen Schmelzofen mit Rost, wie man denselben fast in allen Laboratorien vorfindet. Die Roststäbe haben am zweckmässigsten beistehende Form, Fig. 44, 45 und 46, Fischbauchform genannt, und werden mit ihren quadratischen Enden auf starke quadratische Eisenstäbe, welche längs der Vorder- und Hinterwand des Ofens liegen, dicht aneinander aufgelegt. Der richtige Abstand der Roststäbe von einander wird dadurch erhalten, dass die quadratischen Enden auf jeder Seite den eigentlichen Roststab um die Hälfte seiner Breite überragen. Die obere Fläche ist mit einer Rinne versehen, auf der sich Asche sammelt, welche die unmittelbare Berührung mit den Kohlen und dadurch die Erhitzung der Stäbe vermindert, was außerdem durch die große Höhe und Dünne der Stäbe, zwischen denen sich fortwährend die kalte Luft hindurchdrängt, erreicht wird. Es bedingt dies die große Dauer solcher Rosten, ihr verhältnissmässig geringes Gewicht bei großer Tragkraft, die vollständige Verzeherung des Brennumaterials, welches nicht in größeren Stücken durch die engen Schlitzten hindurchfallen kann und bei der großen Anzahl der Zwischenräume doch überall genügend mit Luft in Berührung gelangt. Ist die vordere Stange, auf der die Roststäbe ruhen, seitlich aus dem Ofen ausziehbar, so kann man nach vollendeter Operation leicht den Rost mit

allem Brennmaterial in den Aschenfall stürzen lassen, durch Abschluss des Luftzutritts letzteres ersticken und vor nutzlosem Verbrauch bewahren. Gegen die Form der Zeichnung des Ofens lässt sich mit Recht einwenden, dass die vordere Wand nutzlos erhöht ist. Man thut besser, drei Steine weniger aufzumauern, so dass sie nur eben die Höhe hat, wie die untere Fläche des nach dem Schornstein führenden Zugcanals. Die aufliegende Deckplatte hat deswegen doch nicht allzuviel von der Hitze zu leiden. Es ist aber sehr unbequem, in dem nutzlos tiefen Ofen zu arbeiten, den Tiegel herauszuheben u. s. w. Genügende Erhitzung findet doch nur bis zu der Höhe, wo der Zugcanal sich abzweigt, statt.

Die Figuren 47 und 48 versinnlichen die Construction eines feststehenden Capellenofens, in dem jede Art von Brennmaterial benutzt

Fig. 47.

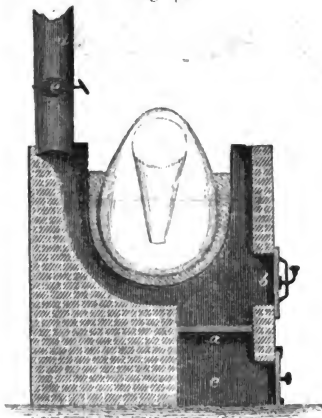
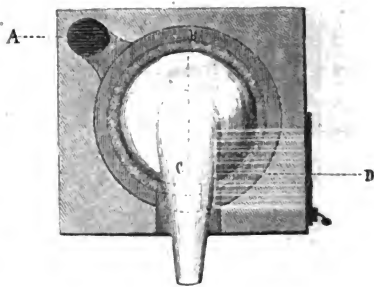


Fig. 48.



werden kann. Es ist hierbei vor Allem zu bemerken, dass der Rost stets diametral der Rauchröhre entgegen angelegt werden muss, wie die weißen Striche bei *D* in Fig. 48 deutlich zeigen. Hierdurch wird die Flamme gezwungen, vorzüglich den Capellenboden zu treffen und nicht nur an der einen Seite der Capelle in die Höhe zu ziehen, wie der Fall seyn würde, wenn der Rost senkrecht darunter gelegt wäre. Auf guten Schluss der Aschenthür und der Heizöffnung ist zu sehen, weil man dadurch die Wirkung des Feuers vollständig regeln kann. Oeffnet man die Aschenfallthür und die Rauchröhrenklappe vollständig, so erhält man den lebhaftesten Zug, den man durch Stellung der Klappe nach Belieben mäfsigen kann. Schliesst man Klappe und Aschenfall, so wird die vorhandene Wärme bestmöglichst zusammengehalten. Oeffnet man nur die Klappe, so mindert sich allmählig die Wärme, öffnet man zugleich die Heizthür und lässt die Aschenfallthür geschlossen, so kühlt der über dem Feuer eintretende kalte Luftstrom, indem er den Boden der Capelle bestreicht, ehe er nach dem Rauchrohr gelangt, diese sehr rasch ab.

Wenn in einem Laboratorium genügender Raum vorhanden ist, so erscheint es sehr bequem, an eine Wand einen langen Heerd zu bauen,

in dem man Oefen von verschiedenem Durchmesser und Tiefe anbringt. Letztere kann leicht verändert werden, wenn man einige Löcher in den Ofencylinder so anbringt, dass zwei Quadrateisen eingeschoben werden können, auf welche dann der Rost gelegt wird. Die Oberfläche des Heerdes bedeckt man mit gusseisernen Platten, welche Löcher von der Grösse der Ofenschachte haben, und legt an der Wand her längs der Mauer einen im Lichte 6 Zoll hoch und breiten Canal, der in eine russische Röhre mündet von 8 Zoll Lichtem Querschnitt. In den horizontalen Canal münden alle Oefen dadurch, dass man unter der eisernen Deckplatte einen Stein von jedem Ofenschacht an bis zu dem horizontalen Canal fehlen lässt, wodurch ein 3 Zoll hoher, 6 Zoll langer Fuchs entsteht. Durch Einstecken eines Schiebers von Eisenblech vor dem grossen horizontalen Canal dort, wo die eiserne Deckplatte aufhört, kann jeder der Oefen abgeschlossen werden. Nur die augenblicklich benutzten münden dann in den Rauchcanal, die unbenutzten, oder als Casserolen dienenden schwächen den Zug nicht, die Oefen gestatten jedes Brennmaterial darin zu benutzen. Selbst wenn 6 bis 8 solcher Oefen neben einander liegen, erhält man hinreichenden Zug, um mit Coaks abschliessen zu können, wenn nur einer oder zwei benutzt, die übrigen abgeschlossen werden. Der ganze Heerd dient als bequemer Tisch, wenn die Oefen durch aufgelegte flache Gusscheiben verdeckt sind, auf dem man alle Aparate u. s. w. bequem aufstellt, und somit wenig nutzbaren Platz raubt.

V.

Oel des ölbildenden Gases s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 553.

Oelbad s. Bad.

Oelbildendes Gas s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 545.

Oelcamphor nennen Gmelin und Andere den festen Bestandtheil, welcher sich aus ätherischen Oelen abscheidet, entweder durch Abkühlen oder durch Einwirkung der Luft. Berzelius nennt den festen Theil der ätherischen Oele Stearopten.

Fe.

Oele. Mit diesem Namen bezeichnet man eine grosse Reihe indifferenten organischer Verbindungen, welche folgende Eigenschaften haben: sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, haben eine mehr oder weniger dickliche Consistenz und lösen sich in Wasser entweder gar nicht oder nur in geringer Menge. Dagegen lösen sie sich in Alkohol mehr oder weniger leicht, in Aether meistens sehr leicht und in jedem Verhältnisse; sie entzünden sich in höherer Temperatur an der Luft und brennen entweder für sich oder mittelst eines Doctes mit mehr oder weniger russender Flamme. Im Uebrigen zerfallen die Oele in zwei grosse Classen, nämlich in fette und in flüchtige, ätherische, wesentliche oder destillirte Oele.

Die fetten Oele zeichnen sich durch eine grosse Gleichartigkeit der chemischen Constitution aus, insofern sie nämlich meistens Verbindungen der sogenannten fetten Säuren mit Lipyloxyd oder einem anderen entsprechenden organischen Oxyde sind. Von den Säuren kommen gewöhnlich mehrere in einem Oele vor und bilden mit dem Lipyloxyde die unter den Namen Stearin, Margarín etc. bekannten Körper. Bei

der Einwirkung starker Basen verseifen sich die fetten Oele, d. h. die Basen verbinden sich mit den in ihnen enthaltenen Säuren und das Lipoxyd wird frei, wobei es zugleich eine gewisse Menge Wasser bildet. Ausserdem stimmen alle fetten Oele darin überein, dass sie nicht flüchtig sind und ohne Zersetzung nicht destillirt werden können. Hierdurch und durch das mit der Gleichartigkeit der Constitution zusammenhängende Verhalten gegen Basen unterscheiden sie sich hauptsächlich von den flüchtigen Oelen.

Das Nähere über Vorkommen, Darstellung und Verhalten der fetten Oele findet sich in dem Artikel Fette Bd. III, S. 91. Es mag hier nur noch Einiges über Reinigung, Verfälschung und Prüfung derselben Platz finden.

Moss¹⁾ hat eine sehr einfache Methode angegeben, verschiedene fette Oele von den sie nach dem Pressen gewöhnlich verunreinigenden Beimischungen zu befreien. Man erhitzt sie nämlich einige Stunden in einem Kessel, der genau in einen anderen hineinpasst, mittelst Wasserdampfes, wodurch die fremdartigen Stoffe als Schaum emporsteigen und dann abgenommen werden können. Beide Kessel werden gut verschlossen und an den Deckeln mit Oeffnungen zum Eintragen der Flüssigkeit und mit Sicherheitsventilen versehen.

Verfälschungen eines Oels mit einem anderen wohlfeileren kommen öfters vor. Maumené giebt an, dass sich austrocknende Oele beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure viel stärker erhitzen als nicht trocknende.

Wenn man demnach den Grad der Temperaturerhöhung für die letztere kennt, so wird sich eine Beimischung der ersteren dadurch zu erkennen geben, dass dieser Grad überschritten wird.

50 Gramme Baumöl mit 10 Cubik-Centimeter Schwefelsäure von 66° Baumé bei + 25° binnen 2 Minuten gemischt, hatten alsbald die Temperatur von + 67° erreicht, die Temperaturerhöhung für Baumöl ist demnach = 42°.

Für Rapsöl wird sie zu + 86,4° angegeben. Die Zuverlässigkeit dieser Angaben bedarf der Bestätigung.

Lipowitz hat zur Unterscheidung trocknender und nicht trocknender Oele, sowie zur Entdeckung der Verfälschung von Baum- oder Mandel-Oel mit Mohnöl die Anwendung von Chlorkalk empfohlen. Während nämlich 8 Thle. Baum- oder Mandelöl, mit 1 Thl. Chlorkalk zusammengerieben und geschüttelt, in der Ruhe schon nach 4 — 5 Stunden eine Schicht von klarem Oel auf der Oberfläche absondern, welche wenigstens die Hälfte des Gemenges beträgt, behält eine Mischung mit Mohnöl in demselben Verhältniss das Ansehen eines Liniments, aus welchem sich kein Oel abscheidet. Mandelöl, welches mit einem Achtel Mohnöl verfälscht ist, verhält sich fast wie reines Mohnöl; es dauert sehr lange, ehe eine Absonderung von Oel zu bemerken ist. Buchner und Brandes haben diese Angaben für Mandelöl bestätigt gefunden, nicht aber für Baum- oder Provencer-Oel. Sie suchen den Grund hiervon darin, dass das von ihnen angewendete Baumöl nicht ganz frisch gewesen.

Goble y wendet zur Prüfung des Baumöls auf Mohnöl eine Senkwage mit grosser Kugel und sehr dünner Spindel an, welche dergestalt

¹⁾ Dingt. polyt. Journ. L, S. 400.

graduirt ist, dass sie bei $+12,5^{\circ}\text{C.}$ in reinem Mohnöl auf 0° sinkt, in reinem Baumöl dagegen auf 50° . Die Angaben der Spindel sind für jeden Temperaturgrad über oder unter $+12,5^{\circ}\text{C.}$ um 3,6 Grade zu vermindern oder zu vermehren. Es ist klar, dass jedes Resultat zwischen 0° und 50° anzeigt, man habe es mit einer Mischung von Baumöl und Mohnöl zu thun und dass die Menge des letzteren um so größer ist, je näher die Angabe dem Nullpunkte rückt. Gegen die Anwendung dieser Methode lässt sich erinnern, dass die Oele keineswegs ein durchaus constantes specifisches Gewicht haben.

Eine Beimischung von Leberthran zu irgend einem fetten Oele lässt sich entdecken, indem man daraus eine Seife darstellt, diese verkohlt und in dem Rückstande nach bekannten Methoden Jod nachweist.

Die sogenannten *Olea cocta* der Apotheken sind Auszüge gewisser vegetabilischer Substanzen, als Kamillenblumen, Bilsenkraut u. s. w. mit fetten Oelen, besonders mit Baumöl. Man bereitet sie gewöhnlich durch Digestion der luftgetrockneten Pflanzentheile mit dem Oel, bis alle Feuchtigkeit verdunstet ist, presst alsdann aus und lässt durch Absetzen klären. Simon bereitet sie durch Verdrängung. Die Substanz wird gröblich gepulvert, mit ein wenig Weingeist befeuchtet und einige Stunden macerirt, dann in einem hohen, mit Baumwolle verstopften Blechcylinder mit dem aufgegossenen Oele extrahirt. Das Abgelaufene befreit man durch gelindes Erwärmen von Weingeist.

Rödiger hat eine Methode angegeben, um fette Oele zu bleichen. Zu 4 Pfd. Leinöl oder Baumöl setzt man eine Unze chromsaures Kali, in 9 Unzen Wasser gelöst, und 4 Unzen Salzsäure, schüttelt anhaltend und lässt das Gemenge einige Wochen stehen, wonach sich das Oel farblos absondert.

Die flüchtigen Oele kommen theils fertig gebildet in der Natur vor, theils sind sie Producte der Kunst. So erhält man bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe flüchtige Oele; andere entstehen bei der Gährung, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf organische Substanzen u. s. w. Hier müssen wir uns auf die Betrachtung der natürlich vorkommenden flüchtigen Oele beschränken. Diese sind besonders im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet, im Thierreiche sind sie weniger häufig. Ihre Gegenwart verräth sich meistens durch einen starken Geruch, der die Folge einer beständigen Verdunstung ist. Ihr Vorkommen beschränkt sich nicht etwa auf bestimmte Pflanzentheile, als Blätter oder Blüthen, sondern man findet sie auch in Wurzeln, Rinden und Früchten, selbst im Holzkörper. Während aber bei der einen Pflanze alle diese Organe von flüchtigem Oele durchdrungen sind, ist es bei einer anderen vorzugsweise in einem derselben angehäuft. Zuweilen kommt es vor, dass dieselbe Pflanze in verschiedenen Theilen auch verschiedene flüchtige Oele enthält, wie z. B. der Pomeranzenbaum, wo das Oel der Früchte ein anderes ist, als das der Blumen und dieses wieder ein anderes als das der Blätter.

Was die Zusammensetzung der flüchtigen Oele betrifft, so ist dieselbe nicht so gleichartig wie die der fetten Oele, und in Folge dessen bieten sie auch keine so allgemein geltende Reaction dar, wie wir sie bei diesen in dem Verseifungsprocesse haben. In der Hinsicht stimmen sie mit denselben überein, dass sie gewöhnlich Gemenge von verschiedenen Verbindungen sind, welche sich durch ihre Zusammensetzung, durch Siede- und Erstarrungs-Punkt von einander unterscheiden und

entweder durch eine fractionirte Destillation oder durch Erkältung von einander getrennt werden können. Setzt man flüchtige Oele der Kälte aus, so erstarrt häufig ein Theil, während der andere flüssig bleibt. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann man den festen Antheil von dem flüssigen befreien und diesen dann aus dem Papier durch Destillation mit Wasser wieder gewinnen. Die starre Verbindung hat man, entsprechend dem Stearin der fetten Oele, Stearopten, den flüssigen, entsprechend dem Olein oder Elain, Eläopten genannt. Einige gebrauchen für das Stearopten auch den Namen Camphor, da dieser aber einer besondern, von Alters her so benannten Verbindung zukommt, so ist eine solche Bezeichnung nicht zweckmäßig. Hierbei ist nun gleich zu erwähnen, dass manche flüchtige Oele bei längerer Aufbewahrung in Folge einer eigenthümlichen, noch nicht gehörig erforschten Veränderung zuweilen eine starre Substanz absetzen, die jedoch nicht zu den Stearoptenen zu zählen ist, da ihr meistens die Flüchtigkeit abgeht.

Als organische Verbindungen enthalten die flüchtigen Oele sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff als entferntere Bestandtheile, zu denen sich bei den meisten auch noch Sauerstoff gesellt, einige wenige enthalten auch Schwefel, andere Stickstoff. Unter den sauerstofffreien Oelen sind viele von gleicher procentischer Zusammensetzung, z. B. Terpentinöl, Wachholderbeer-, Sevenbaum-, Copaiva- Citronenöl u. a. Auch bei den sauerstoffhaltigen kommt Isomerie vor, z. B. bei den Stearoptenen des Anis-, Fenchel- und Sternanis-Oels.

Die Darstellung der meisten flüchtigen Oele beruht auf ihrer Flüchtigkeit und geschieht durch Destillation. Man übergießt nämlich die zerkleinerte und gewöhnlich getrocknete Pflanzensubstanz in einem Destillationsapparate mit Wasser und bringt dieses zum Sieden. Das flüchtige Oel derselben geht alsdann mit den Wasserdämpfen über, verdichtet sich mit diesen im Kühlapparate und scheidet sich, je nach dem specif. Gewicht, entweder auf der Oberfläche oder unter dem Wasser in einer besondern Schicht ab. Hierbei ist es zweckmäßig, die Destillirblase mehr hoch als weit zu nehmen, weil dadurch die Wasserdämpfe gezwungen werden, sich reichlicher mit flüchtigem Oele zu beladen. Auch hat man auf ein richtiges Verhältniss zwischen der zu behandelnden Substanz und dem Wasser zu achten. Ist zu wenig von letzterem vorhanden, so findet ein Anbrennen der Masse statt, und es tritt theilweise eine trockene Destillation ein, welche das Oel verändert; ist zu viel Wasser da, so wird unnützer Weise Feuermaterial verbraucht und man muss sich auf geringe Ausbeute gefasst machen, weil dann von dem Oele in dem übergegangenen Wasser mehr aufgelöst bleibt. Da die flüchtigen Oele einen höheren Siedepunkt haben als Wasser, so setzt man letzterem bei der Destillation zuweilen Kochsalz zu, um seinen Siedepunkt zu erhöhen. Indess ist hiervon kein großer Vortheil zu erwarten, weil, nach Rudberg, das Wasser durch Zusatz von Salz allerdings einen höheren Siedepunkt annimmt, die Dämpfe desselben aber keineswegs eine höhere Temperatur erlangen.

Manche vegetabilische Substanzen, besonders frische, welche viel Firniss enthalten, blähen sich beim Kochen mit Wasser stark auf und gehen leicht mit über. Man muss daher einestheils für hinreichende Genauigkeit des Apparats Sorge tragen und anderentheils bei beginnender Destillation das Feuer mäßigen, damit die steigende Masse wieder zusammensinkt. Der Beginn der Destillation giebt sich durch das eigen-

thümliche Singen des Wassers kund und durch einen starken Geruch nach flüchtigem Oel.

Um das Anbrennen der zu destillirenden Substanz am Boden und an den Seitenwänden der Blase auch bei geringeren Mengen von Wasser zu verhüten, legt man jene auch wohl auf ein Sieb, welches in die Blase hineinpasst, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren, und lässt die Dämpfe desselben hindurchstreichen. Oder man bedient sich, wo größere Quantitäten zu verarbeiten sind, eines außer der Blase befindlichen, cylindrischen Bottichs von Holz, über dessen Boden sich einige Zoll hoch ein zweiter durchlöcherter befindet. Oben kann derselbe mit einem Deckel luftdicht verschlossen werden, von welchem ein Rohr in den Kühlapparat führt. Der ganze Raum, vom Siebbade bis zum Deckel wird mit der zu destillirenden Substanz gefüllt, welche man ziemlich fest eindrücken kann, alsdann leitet man unterhalb des Siebes aus der Blase oder einem Dampfkessel Dämpfe ein, welche die Masse allmählig durchdringen und mit Oel beladen durch das Rohr im Deckel in den Kühlapparat streichen.

Diese Art der Destillation ist nicht allein wegen der Unmöglichkeit des Anbrennens vortheilhaft, sondern auch deshalb, weil der Apparat, trotz dem dass darin große Quantitäten verarbeitet werden können, viel weniger kostspielig ist als ein entsprechender metallener Apparat. Ueberdies lässt sich die an Oel erschöpfte Substanz leichter aus dem Bottich herausbringen, wie aus einer mit engem Halse versehenen Blase; auch geht die Operation nach Einbringung neuer Substanz mit kürzerer Unterbrechung vor sich, wie bei einem gewöhnlichen Destillationsapparate, in welchem nach Ausleerung des Inhalts das frische Wasser immer erst wieder zum Sieden gebracht werden muss. Dagegen ist es möglich, dass man bei dieser Dampfdestillation eine etwas geringere Ausbeute erhält, indem nicht selten der Dampf an verschiedenen Stellen durch die Substanz hindurchgeht, ohne gehörig mit Oel imprägnirt zu seyn, oder indem sich diese so fest zusammenballt, dass sie hier und da im Inneren gar nicht mit Wasserdampf in Berührung kommt. Bei harten Substanzen, welche von Wasserdämpfen nicht leicht durchdrungen werden, als Rinden, Hölzer und Samen, scheint die Destillation mit Eintauchung der Substanz in das siedende Wasser vortheilhafter zu seyn.

Das über ölhaltige Substanzen abdestillirte Wasser ist gewöhnlich milchich oder trübe von Oeltheilchen, die darin suspendirt sind. Zuweilen sind diese in so geringer Menge vorhanden, dass sie entweder im Wasser ganz gelöst bleiben, oder sich nicht gehörig davon absondern. Alsdann muss man das Wasser mit frischer Substanz nochmals destilliren, bis eine Sonderung stattfindet. Einige Körper, z. B. Gewürznelken, müssen 4 — 6mal mit neuem Wasser destillirt werden, ehe sie aufhören Oel zu liefern, andere hingegen, z. B. das Kraut verschiedener Labiaten, sind schon nach kurze Zeit fortgesetzter Destillation völlig erschöpft. Je schwieriger eine Substanz von Wasser durchweicht wird, desto nöthiger ist es, sie vor der Destillation gehörig zu zerkleinern.

Man hat beobachtet, dass manche Pflanzen getrocknet mehr Oel liefern, als eine entsprechende Menge derselben im frischen Zustande. Wahrscheinlich kommt dies daher, dass das Oel beim Trocknen sich in der Pflanze theilweise oxydirt und dadurch in Wasser schwerer löslich wird. Frische Pflanzen, mit kaltem lufthaltigen Wasser übergossen und dann destillirt, geben mehr Oel, als wenn man sie gleich mit heissem

Wasser der Destillation unterwerfen würde. Dies hat wahrscheinlich denselben Grund wie die oben erwähnte Erfahrung.

Manche stark riechende Pflanzentheile, z. B. die Blüten von *Reseda odorata*, *Viola odorata*, *Lilium candidum*, *Tilia Europaea*, *Narcissus Tazetta* u. a., geben selbst bei wiederholter Cohobation mit Wasser kein flüchtiges Oel, entweder weil es in zu geringer Menge darin enthalten, oder weil es in Wasser zu löslich ist, oder endlich auch, weil es sich schon während der Destillation zersetzt und seine Flüchtigkeit einbüßt. Schichtet man solche Pflanzen mit Baumwolle, die mit reinem Olivenöle getränkt ist, so geht das wohlriechende Oel in dieses über, und kann durch Destillation der Baumwolle mit Wasser gewonnen werden. Gewöhnlich wird aber diese Destillation nicht vorgenommen, weil man meistens das fette Oel, so wie es ist, als Parfüm verwendet. Nach Robiquet kann man auch solche wohlriechende Blüten im Verdrängungsapparate mit Aether ausziehen und von der durchgelaufenen Flüssigkeit den Aether verdunsten lassen. Aus Jonquillen erhielt er so einen in warzigen Krystallgruppen angeschossenen Rückstand und eine Mutterlauge, welche stark nach den Blumen roch.

Einige Gummiharze, namentlich die Myrrhe, geben ihren Gehalt an ätherischem Oel bei der directen Destillation mit Wasser nur unvollständig ab. Man thut daher besser, sie wiederholt mit kaltem Alkohol auszuziehen, und von dem Auszuge den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen, bis ein terpentinartiger Rückstand da ist, aus welchem nun, wenn er mit Wasser der Destillation unterworfen wird, das flüchtige Oel leicht erhalten werden kann.

Einige flüchtige Oele werden durch Pressen gewonnen. Dies geschieht namentlich mit den ölreichen Schalen der Citronen und Pomeranzen. Zum Auffangen der durch Destillation bereiteten flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser, bedient man sich meistens einer sogenannten Florentiner Flasche (s. d. Art. Bd. III, S. 159). Diese ist ein conisch aufsteigendes Gefäß von Glas, in dessen obere Oeffnung das Kühlrohr mündet. Etwas über dem Boden desselben ist ein Sförmiges Rohr angebracht, welches beinahe die ganze Höhe der Flasche erreicht. Durch dieses Rohr läuft das übergegangene Wasser ab, während sich das leichtere Oel bei fortdauernder Destillation auf der Oberfläche des Wassers im Inneren der Flasche ansammelt. Ist die Operation beendigt, so verstopft man das Abflussrohr mit einem Kork und entfernt die Flasche von dem Kühlapparate. Es ist zweckmäfsig, dieselbe gleich anfangs mit Wasser gefüllt vor den Apparat zu bringen, weil dadurch das übergehende Oel gehindert wird, eine große Glasfläche zu berühren, an welcher häufig etwas hängen bleibt, was nachher nicht an die Oberfläche kommt.

Zum Sammeln geringer Mengen von ätherischem Oele, wie man sie etwa bei der Bereitung der sogenannten destillirten Wässer erhält, benutzt man mit Vortheil eine weite, unten zugeschmolzene oder verkorkte Glasröhre, in welche mittelst eines weichen Korkstückchens eine engere eingeklemmt ist, die unten offen und in eine Spitze ausgezogen seyn muss und fast bis auf den Boden der weiten Röhre reicht. Diese hat an der Mündung oben seitwärts einen Ausschnitt. Beide Röhren stellt man in ein Gefäß mit weiter Oeffnung unter das Kühlrohr und lässt das Destillat mittelst eines Trichters in die engere Röhre fallen. Das Wasser, als schwerere Flüssigkeit, geht durch die untere Oeffnung derselben in die weitere Röhre und steigt in derselben, bis es bei fort-

gesetzter Destillation an dem seitlichen Ausschnitte zum Abflusse in das grössere Gefäss kommt. Das flüchtige Oel sammelt sich im Inneren der engeren Röhre auf der darin befindlichen Wassersäule. Ist die Operation beendigt, so macht man die enge Röhre los und nimmt sie aus der weiten heraus, indem man das Herausfliessen der darin befindlichen Flüssigkeit durch Verschließung der oberen Oeffnung mit dem Finger verhindert. Durch vorsichtiges Lüften des Fingers lässt man das unter dem Oele befindliche Wasser ablaufen und hat damit jenes für sich.

Flüchtige Oele, die schwerer sind als Wasser, können natürlich nicht in solchen Apparaten aufgefangen werden. Man setzt nach einander mehrere Vorlagen vor, so lange man eine Absonderung von Oel auf dem Boden derselben wahrnimmt. Es ist zweckmässig, diese Gefässe hoch und enge zu nehmen.

Die Absonderung der leichten flüchtigen Oele von dem Wasser geschieht bei größeren Quantitäten der ersteren mittels eines Saughebers, womit man sie von der Oberfläche des Wassers abnimmt. Auch taucht man wohl das eine Ende eines Doctes in das Oel, während das andere in ein kleines, oben an der Florentiner Flasche befestigtes Gefäss hineinhängt. Durch Capillarität steigt das Oel in das letztere über. Was im Dochte hängen bleibt, wird mit den Fingern ausgepresst oder bei einer späteren Bereitung mit demselben in die Blase geworfen. Endlich kann man sich zur Absonderung des Oels auch eines Scheidetrichters bedienen. Man hat dieselben von verschiedener Gestalt. Der eine hat die Form eines gewöhnlichen Trichters, in dessen Röhre ein gläserner Hahn angebracht ist. Der obere Rand ist matt geschliffen. Mit einer gleichfalls matt geschliffenen Platte kann der Trichter verschlossen werden. Man bringt Wasser und Oel in den Trichter, bedeckt denselben so lange, bis sich das letztere obenauf gelagert, mit der Platte und lässt das Wasser durch die Oeffnung des Hahns langsam abfließen, indem man zugleich die Platte vorsichtig lüftet. Der andere Scheidetrichter hat die Gestalt einer Kugel, die unten in eine Röhre mit feiner Oeffnung ausläuft, während oben eine weitere, jedoch mit dem Finger verschließbare Oeffnung vorhanden ist. In dieser Kugel lässt man Oel und Wasser sich erst lagern, indem man die Oeffnungen verschlossen hält, dann zieht man den Finger unten weg und lüftet oben ein wenig, bis das Wasser unter dem Oele abgeflossen ist.

Dass diese Trichter auch bei den schweren flüchtigen Oelen Anwendung finden, versteht sich von selbst.

Gewöhnlich gehen mit dem flüchtigen Oele bei der Destillation auch noch mehr oder weniger schleimige Substanzen über, welche sich unter dem Oele sammeln und von demselben immer etwas einhüllen. Um keinen Verlust zu erleiden, sondert man das klare Oel so viel wie möglich ab und schüttet den Schaum in einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter. Wenn diese gehörig abgetropft ist, so wirft man sie entweder in den Destillirapparat zurück, oder man presst sie mit den Fingern über einem Papierfilter aus. Die Unreinigkeiten bleiben größtentheils in der Baumwolle hängen.

Die flüchtigen Oele haben eine sehr verschiedene Farbe. Viele sind im vollkommen reinen Zustande farblos, andere sind gelb, roth oder braun, sehr wenige sind grün oder blau. Sie besitzen ohne Ausnahme einen starken Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Gleich nach der Destillation pflegen sie einen Nebengeruch zu haben, der sich

aber mit der Zeit verliert. Ihr Geschmack ist brennend, scharf, gewürzhaft, einige erregen ein Gefühl von Kälte auf der Zunge. Sie sind nicht geschmeidig anzufühlen wie die fetten Oele, sondern machen eher die Haut spröde und rauh. Es ist schon bei der Darstellung der flüchtigen Oele erwähnt, dass ihr specif. Gewicht variirt. Es fällt zwischen 0,847 und 1,096. Die meisten sind leichter als Wasser. Ihr Siedepunkt ist höher als der des Wassers und liegt etwa bei $+160^{\circ}$, bei einigen noch höher. Bei sehr vorsichtiger Erhitzung lassen sie sich grösstentheils ohne Zersetzung destilliren, gewöhnlich aber geht ein Theil mit den gasförmigen Producten von der Zersetzung eines anderen gemengt über. In der Regel bemerkt man bei der Destillation der flüchtigen Oele eine Steigerung des Siedepunktes, woraus hervorgeht, dass sie, wie schon erwähnt, nicht einfache organische Verbindungen, sondern gleich den fetten Oelen Gemenge von mehreren sind, welche auf diese Weise wenigstens annähernd von einander getrennt werden können. Mischt man sie mit Thon oder Sand und erhitzt alsdann, so findet eine weitergehende Zersetzung statt — Leitet man die Dämpfe flüchtiger Oele durch glühende Röhren, so entstehen brennbare Gase unter Absatz von poröser, glänzender Kohle. Mit Wasser lassen sie sich unverändert destilliren, wie dies schon aus der Art ihrer Darstellung hervorgeht. Beim Erhitzen an der Luft entzünden sie sich und brennen mit heller, stark rufsender Flamme. Lässt man den Dampf flüchtiger Oele unter stärkerem Drucke aus einer feinen Spitze ausströmen, so entzündet er sich erst in einiger Entfernung von derselben, nachdem er sich gehörig mit Luft gemengt hat, und brennt dann mit klarer, nicht mehr rufsender Flamme. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist sehr ungleich: einige werden bei 0° fest, andere bedürfen dazu einer niedrigeren Temperatur, noch andere behaupten den starren Zustand selbst bei mehreren Graden über 0° . Gewöhnlich wird in der Kälte nur ein Theil derselben fest (Stearopten), der andere bleibt flüssig (Eläopten), wie dies schon oben erörtert ist.

Die flüchtigen Oele erleiden durch den Sauerstoff der Luft eine allmählig fortschreitende Veränderung, die sich dadurch verräth, dass sie dunkler und dickflüssiger werden, an Geruch verlieren und endlich ganz in Harze übergehen. Die Absorption des Sauerstoffs beginnt gleich nach der Darstellung, ist anfangs stärker, später nimmt sie ab. Das Licht scheint sie zu begünstigen. Dabei wird Kohlensäure gebildet, doch nicht in einem der Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs entsprechenden Maasse, in geringerem Grade entwickelt sich auch Wasserstoff. Die folgende, von Saussure entworfene Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Veränderung.

Namen des Oels.	Quantität.		Zeit der Absorption		Entw. Kohls.	Entw. Wasser- stoff	Aufge- nommener Sauerstoff
	in C.-Ctm.	in Grmm.	Jahr.	Mo- nate.	in C.-Ctm.	in C.-Ctm.	in C.-Ctm.
Lavendelöl .	3,725	3,26	2	10	32,6	6,9	443,5
Citronöl . .	3,725	3,19	3	6	61,9	10,8	534,5
Terpentinöl .	3,725	3,208	3	6	20,5	20,5	475,0

Aufser Kohlensäure entstehen bei der Oxydation mancher Oele noch andere Säuren, als Zimmtsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Diese Veränderung der flüchtigen Oele geht besonders rasch vor sich, wenn sie, in Wasser gelöst oder vertheilt, mit Sauerstoffgas behandelt werden, oder wenn man sie in dünnen Schichten der Luft aussetzt. Will man sie möglichst unverändert erhalten, so müssen sie in nicht zu grossen, ganz gefüllten und mit gut eingeriebenen Stöpseln versehenen Gläsern an dunkeln, kühlen Orten aufbewahrt werden.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Sauerstoff erleiden die flüchtigen Oele durch Stickstoffoxydgas, welches, nach Priestley, in grosser Menge davon absorbirt wird. Leicht reducirbare Metalloxyde, wie Mennige, Kupferoxyd u. a., werden beim Erhitzen mit flüchtigen Oelen zersetzt, indem sie ihren Sauerstoff an dieselben abtreten und Harze bilden. Kupferoxyd löst sich ausserdem bei gewöhnlicher Temperatur in vielen flüchtigen Oelen mit grüner Farbe auf und wird davon in verschlossenen Gefässen erst allmählig zu Kupferoxydul reducirt, welches sich mit rother Farbe abscheidet.

Chlorgas wird von den flüchtigen Oelen absorbirt und verursacht die Bildung von Salzsäure und Harz, welche mit einander in Verbindung zu treten scheinen. Eine Auflösung von flüchtigem Oel in Wasser, mit Chlorwasser versetzt, scheidet alsbald Harz ab. Aehnliche Wirkungen bringt das Brom hervor.

Zum Jod zeigen die flüchtigen Oele eine grosse Verwandtschaft. Viele derselben, u. a. Terpentinöl, Lavendel-, Wachholder-, Sevenbaum-, Citron- und Rosmarin-Oel, wenn sie frisch sind, verpuffen damit, jedoch ohne Lichterscheinung; andere, als Zimmt-, Sassefras-, Nelken-, Rauten-, Rainfarn-, Fenchel-, Kümmel-, Pfeffermünz- und Krausemünz-Oel lösen das Jod ohne Erhitzung auf, bekommen aber die Eigenschaft zu explodiren durch einen Zusatz von Terpentin- oder Lavendel-Oel. Nach Winkler bildet das Jod aus den Oelen Harze, welche in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich sind und durch Kali von einem Gehalt an Jod oder Jodwasserstoffsäure befreit werden können.

Die flüchtigen Oele sind im geringen Grade in Wasser löslich, welches deren Geruch und Geschmack annimmt. Man erhält solche Auflösungen in gesättigtem Zustande bei der Darstellung derselben, wo sie öfters von darin suspendirten Oeltröpfchen trübe sind. Durch Sättigung des Wassers mit Kochsalz lassen sich die Oele ausscheiden, durch Schütteln desselben mit fettem Oel oder Aether werden sie von diesen aufgenommen. Die sogenannten destillirten Wässer der Apotheken sind gleichfalls solche Auflösungen. Man prüft sie auf ihren Gehalt an ätherischem Oel, indem man eine halbe Unze mit etwas Stärkekleister mischt, und dann unter Schütteln so lange eine Lösung von 1 Thl. Jod in 500 Thln. Weingeist hinzufügt, bis eine Bläuung des Stärkekleisters eintritt. Jedoch ist zu beachten, dass die verschiedenen flüchtigen Oele einer ungleichen Menge von Jod ihre bläuende Eigenschaft benehmen und dass daher diese Prüfung nur zur Vergleichung verschiedener Proben einer und derselben Art destillirten Wassers dienen kann.

In Alkohol sind die flüchtigen Oele um so löslicher, je wasserfreier derselbe ist. Ausserdem scheint die Löslichkeit mit dem Sauerstoffgehalte der Oele zuzunehmen. Die Lösung wird durch Wasser

getrübt. Die unter dem Namen *Eau de Cologne*, *Eau de lavande*, *Eau de mille fleurs* bekannten Parfümerien sind Auflösungen verschiedener wohlriechender Oele in Spiritus. Das sogenannte *Eau de Luce*, *Aqua Luciae*, ist eine Auflösung von 1 Thl. Bernsteinöl in 24 Thln. Alkohol, versetzt mit 96 Thln. Aetzammoniakflüssigkeit.

In Aether sind die flüchtigen Oele gleichfalls löslich, mit fetten Oelen, Schwefelwasserstoff, Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorkohlenstoff und Chlorarsenik lassen sie sich mischen.

In der Wärme lösen die flüchtigen Oele etwas Schwefel auf, wovon sich ein Theil beim Erkalten wieder krystallinisch abscheidet. Bei längerem Kochen bilden sie damit unter Gasentwicklung eine braune, schmierige, übelriechende Masse. Auch Phosphor wird in der Wärme von den flüchtigen Oelen in geringer Menge aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder ab. Die Auflösung leuchtet im Dunkeln.

Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich mit flüchtigen Oelen unter Wärmeentwicklung zu einer braunen, dicklichen Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine braune saure Verbindung abscheidet. Diese ist in Alkohol und Alkali, im geringen Grade auch in einer grossen Menge Wasser löslich. Beim Erhitzen der Säure mit dem Oel entwickelt sich schweflige Säure.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf viele flüchtige Oele sehr heftig ein, selbst bis zur Entzündung. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wird diese Reaction auch bei solchen Oelen eingeleitet, die sich sonst nicht entzünden. Verdünnte Salpetersäure scheidet aus den meisten Oelen gelbe, harzartige Stoffe ab, bei längerem Kochen pflegt Oxalsäure gebildet zu werden, zuweilen entstehen aber auch besondere Säuren, z. B. Anissäure aus dem Anisöl.

Chlorwasserstoffsäure wird unter Wärmeentwicklung von vielen flüchtigen Oelen reichlich absorbirt. Sie werden dabei braun und dicklich, Terpentinöl giebt damit eine starre Verbindung. Chlor lässt sich in den Flüssigkeiten durch salpetersaures Silber nicht nachweisen. Auch Fluorkieselgas wird mit Erhöhung der Temperatur, aber ohne Verdickung der Oele, stark absorbirt, imgleichen schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas, in geringerem Grade Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoffoxydul und Cyangas. Cyanwasserstoffsäure zeigt eine grosse Verwandtschaft zu den flüchtigen Oelen. Sie nehmen dieselbe aus ihrer Verbindung mit Wasser auf, und in dieser Auflösung hält sich die Blausäure, nach Ittner, lange unzersetzt. Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Camphorsäure, Korksäure und die fetten Säuren verbinden sich gleichfalls mit den flüchtigen Oelen.

Mit Basen verbinden sich letztere nicht. Sie bilden keine Seifen, wie die fetten Oele. Nur einige wenige, Nelkenöl und Baldrianöl, vereinigen sich theilweise mit ätzenden Alkalien, indem sie eine Säure an diese abtreten, während eine andere, nicht saure Verbindung abdestillirt werden kann. Der sogenannte *Sapo Starkeganus* ist nichts anderes als eine Verbindung von Natron mit Harz, welche man auf die Weise erhält, das frisch geschmolzene Natronhydrat unter Zusatz von kleinen Mengen Terpentinöl mit Terpentin zusammengerieben wird, bis die Masse die Consistenz von Seife hat. Diese löst man hierauf in Alkohol und destillirt denselben wieder ab.

Ammoniakgas wird von flüchtigen Oelen bis zum 6 — 8fachen

ihres Volums absorbirt, Lavendel-, Nelken- und Piment-Oel absorbiren es reichlicher.

Auf Salze haben die flüchtigen Oele im Allgemeinen wenig Wirkung. Von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden sie verharzt, indem das Oxyd sich zu Oxydul reducirt. Quecksilberchlorid giebt mit flüchtigen Oelen eine so schwere Lösung, dass sie in einer gesättigten Lösung des Salzes in Wasser niedersinkt. Durch Wasser kann die Verbindung wieder aufgehoben werden; das Oel scheidet sich so dünnflüssig wieder ab, als es vorher war. Zuweilen wird etwas Quecksilberchlorür gebildet. Mit Zinnchlorid und Antimonchlorid findet eine heftige Einwirkung statt, wobei zuweilen Metall reducirt wird.

Die sogenannten Oelzucker (*Elaeosacchara*) der Apotheken sind Mischungen von Zucker mit flüchtigen Oelen, im Verhältniss von einem Tropfen zu einem Scrupel Zucker.

Die flüchtigen Oele sind mancherlei Verfälschungen ausgesetzt und zwar:

a) mit fetten Oelen. In diesem Falle geben sie auf Papier einen bleibenden Fleck und hinterlassen das fette Oel bei der Destillation mit Wasser als Rückstand, den man auf seine Verseifbarkeit prüfen kann. Da die fetten Oele in 80procentigem Weingeist weit schwerer löslich sind, als die flüchtigen, so bleiben sie, wenn sie diesen beigemischt sind, bei der Behandlung mit Weingeist grösstentheils ungelöst.

b) Mit Harzen. Bei solcher Verfälschung hinterlassen die flüchtigen Oele einen mehr oder weniger festen Rückstand. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass manche flüchtige Oele an sich durch Veränderung harzartig geworden sind.

c) Mit Weingeist. Ist viel davon beigemischt, so bemerkt man beim Schütteln des Oels mit Wasser in einer calibrierten Röhre eine Volumabnahme desselben. Bei der Destillation mit Wasser geht der Weingeist zuerst über und lässt sich an seinen Eigenschaften erkennen. Nach Béral oxydirt sich Kalium in einem weingeisthaltigen Oele um so schneller, je mehr Weingeist vorhanden ist. Man gießt 12 Tropfen des Oels in ein vollkommen trockenes Uhrglas und fügt ein Stückchen Kalium von der Grösse eines Stecknadelknopfes hinzu. Erhält sich dasselbe 12 — 15 Minuten unverändert, so ist entweder gar kein Weingeist vorhanden, oder doch nicht über 4 Procent, verschwindet dasselbe in weniger als einer Minute, so enthält das Oel 25 Procent oder noch mehr Alkohol. Nach Brandes kann man einen Weingeistgehalt durch die Veränderung entdecken, welche Chlorcalcium in einem solchen Oel erleidet. Man erhitzt eine calibrierte Röhre, zu zwei Drittel mit Oel gefüllt, 5 Minuten lang mit Chlorcalcium im Wasserbade. Bei wenig Weingeist zeigt sich das Salz zusammengebacken und efflorescirt, bei mehr Weingeist zerfließt es mit diesem zu einer Schicht unter dem Oel. Ein Gemisch von 480 Gramme Citronöl mit 15 Gramme Weingeist verwandelt 3 Gran Chlorcalcium in eine Flüssigkeit. Ferner giebt ein unverfälschtes Oel, mit seinem gleichen Volum Baumöl geschüttelt, eine klare Flüssigkeit, ein weingeisthaltiges aber trübt sich unter Ausscheidung von Weingeist. Nach Overdieck kann man Weingeist in flüchtigen Oelen entdecken, indem man dieselben in flachen Schälchen mit Platinmohr unter eine Glasglocke bringt. Der Weingeist verdunstet zuerst und oxydirt sich im Platinmohr zu Essigsäure, die am Geruch und anderen Reactionen erkennbar ist.

d) Theure Oele mit wohlfeilen, namentlich mit Terpentinöl. Eine solche Verfälschung giebt sich durch den Geruch zu erkennen, besonders beim Reiben in der Hand, beim Anzünden und Ausblasen der Flamme, oder beim Schwingen eines mit dem Oele befeuchteten Tuches in der Luft. Außerdem entdeckt man das Terpentinöl beim Schütteln mit dem 3 — 4fachen Volum des Oels von Spiritus, von 0,84 specif. Gewicht, worin jenes grösstentheils ungelöst bleibt. Ferner mischt sich Terpentinöl viel leichter mit fetten Oelen, als z. B. Majoran-, Lavendel-, Salvei-, Pfeffermünz- und Wermuth-Oel; schüttelt man daher 3 Gramme des verdächtigen Oels und ebenso viel Mohnöl und das Gemisch bleibt klar, so ist Terpentinöl vorhanden, wird es trübe, so ist es rein. Endlich lässt sich, nach Tuchen, auch das Jod zur Entdeckung von Terpentinöl anwenden, da es mit demselben verpufft und diese Eigenschaft auch solchen Oelen mittheilt, welche sonst diese Reaction nicht zeigen. Schwere Oele zu leichten gemischt, kann man durch Schütteln mit Wasser entdecken, indem sich jene allmählig unter, diese über dem Wasser lagern. Doch ist es zuweilen der Fall, dass man auf diese Weise aus unverfälschtem Oele kleine Mengen abscheiden kann, die schwerer oder leichter sind als das Ganze.

In der folgenden Tabelle ist die Ausbeute an flüchtigem Oel von 10 Pfund der in der ersten Columnne genannten Vegetabilien angegeben. Man sieht daraus, dass dieselbe sehr variabel ist, was zum Theil von dem Alter der Substanz herrührt, zum Theil von den Verhältnissen der Cultur und des Klimas, unter welchen die Pflanzen gewachsen sind, endlich auch wohl von der Art der Darstellung.

Anissamen	$4\frac{3}{8}$	Unzen.
Baldrianwurzel	$1\frac{1}{4}$ — $2\frac{11}{12}$	„
Calmuswurzel	$1\frac{3}{7}$ — $1\frac{3}{4}$	„
Cascarillrinde	$\frac{3}{16}$ — $1\frac{1}{4}$	„
Coriander	$\frac{15}{16}$	„
Dillsamen	$4\frac{1}{4}$	„
Fenchel	$4\frac{1}{6}$ — $8\frac{1}{3}$	„
Krausemünze	$2\frac{3}{8}$	„
Kümmel	$4\frac{2}{3}$ — 7	„
„ römischer	$3\frac{1}{4}$ — $5\frac{3}{4}$	„
Lorbeeren	$\frac{10}{24}$	„
Macis	$12\frac{1}{2}$	„
Majoran	$1\frac{3}{8}$	„
Muscatnuss	$10\frac{5}{6}$	„
Melisse, stänglig	$\frac{1}{32}$	„
Nelken	$12\frac{1}{2}$ — 38	„
Petersiliensamen	$3\frac{3}{4}$	„
Pfeffermünze	$3\frac{1}{8}$	„
Pomeranzenschale	$\frac{5}{8}$	„
Quendel, halb trocken	$\frac{1}{7}$	„
Raute	$\frac{10}{24}$	„
Rainfarn mit der Blume	$\frac{1}{2}$	„
Schafgarbe	$\frac{3}{16}$	„
Senf, deutscher	$\frac{3}{8}$ — $\frac{1}{2}$	„
„ französischer	$\frac{5}{8}$	„
Sevenbaum	3 — 4	„

Sternanins	$2\frac{3}{4}$	Unzen.
Mexicanisches Traubenkraut . .	$1\frac{1}{4}$	„
Wachholderbeeren	$11\frac{1}{16} — 1\frac{5}{8}$	„
Wermuth, jähriger	$7\frac{1}{8}$	„
Wurmsamen, Levant.	1	„
„ Barbar.	$1\frac{1}{2}$	„

Wp.

Oelfirnuiss s. Firniss.

Oelfett i. e. Olein.

Oelgas s. Gasbeleuchtung Bd. III, S. 357.

Oelgas-Camphor von Faraday syn. mit Naphtalin.

Oelsäure, Oleinsäure, Elainsäure, Oleylsäure ist die Säure, welche mit Lipyloxyd vereinigt das Olein bildet. Sie wurde zuerst von Chevreul¹⁾ aus Schweine- und Menschenfett dargestellt, später von Laurent²⁾, von Varrentrapp³⁾ und von Bromeis⁴⁾ untersucht, aber die reine Oelsäure lehrte erst Gottlieb⁵⁾ kennen und fand durch seine gründliche Arbeit über das Gänsefett die Lösung jener unerklärlichen Verschiedenheiten, welche sich durch die Analysen der Chevreul'schen Oelsäure, der destillirten Oelsäure von Laurent, der Oelsäure aus Mandelöl und Ochsentalg von Varrentrapp und der Butterölsäure von Bromeis herausgestellt hatten.

Formel: $C_{36}H_{34}O_4 = HO.C_{36}H_{33}O_3$ (Gottlieb).

Die Oelsäure bereitet man sich auf folgende Weise: Nachdem die aus oleinhaltigen Fetten durch Verseifen gewonnene Oelsäure von dem größten Theil der Margarin- und anderen festen fetten Säuren abgepresst worden, bindet man sie an Bleioxyd und behandelt die Bleisalze mit kaltem Aether (Gusserow), welcher ölsäures Bleioxyd aufnimmt, sehr basisch ölsäures Salz und die Verbindungen der festen fetten Säuren ungelöst lässt; hierauf wird die ätherische Lösung mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure stark geschüttelt, schnell vom Chlorblei durch Filtration getrennt, die abgeschiedene Oelsäure, nach Entfernung des Aethers durch Destillation, mit Wasser gewaschen und im Wasserbad getrocknet (Varrentrapp). Das so erlangte Product hat alle Eigenschaften der von Chevreul beschriebenen Oelsäure; aber sie ist noch nicht rein, sie enthält ihre Oxydationsproducte beigemengt und kann von diesen, nach Gottlieb, nach zweierlei Methoden befreit werden.

1) Man bindet die Säure an Baryt, indem die stark ammoniakalische Lösung derselben mit Chlorbarium gefällt wird, und kocht den gut gewaschenen Niederschlag vorsichtig mit Weingeist wiederholt aus; das Barytsalz schmilzt dabei zu einer zähen, durchsichtigen Masse, die sich allmählig löst; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich kleine schuppige Krystalle von ölsäurem Baryt aus, der, auf's Neue aus Wein-

¹⁾ Recherches chimiques sur les corps gras.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. 1837.

³⁾ Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, 196.

⁴⁾ Annal. der Chem. und Pharm. XLII, 55 — dieses Handwörterb. I, 994, Artikel: Butterölsäure.

⁵⁾ Annal. der Chem. und Pharm. LVII, 38.

geist krystallisirt, rein erhalten wird, während in der Mutterlauge der braune Farbstoff und die Oxydationsproducte der rohen Oelsäure mit Baryt verbunden gelöst bleiben. Die reine Säure aber wird aus dem Barytsalz durch Zerlegen desselben mit Weinsäure und Waschen mit Wasser gewonnen.

2) Man setzt die aus dem Bleisalz abgeschiedene Oelsäure einer Temperatur von $6-7^{\circ}$ unter Null aus; wenn die Oxydationsproducte nicht in zu großer Menge vorhanden waren, so krystallisirt die reine Oelsäure und durch Pressen des Breies in kleinen Portionen zwischen kaltem Papier, Wiederholung des Erkältens und Pressens bei allmählig steigender Temperatur unter endlichem Zusatz von wenig Alkohol, um die Mutterlauge vom Papier leichter aufsaugen zu lassen, erhält man eine Säure, welche im Kohlensäurestrom getrocknet, bei 14° über Null schmilzt.

Aus Weingeist krystallisirt, bilden sich glänzend weisse lange Nadeln; aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt eine weiße, harte, krystallinische Masse, verändert sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Weingeist und Aether ohne saure Reaction auf blaues Lackmuspapier, löst sich wenig in Wasser. Ueber 14° ist sie eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von öartiger Consistenz, welche keinen Geruch und Geschmack besitzt und gleichfalls indifferent gegen Lackmuspapier ist, an der Luft aber sich rasch oxydirt. Bei 4° über Null erstarrt sie wieder unter so bedeutender Zusammenziehung, dass der noch flüssige Theil über die Oberfläche herausgepresst wird.

Bei der trockenen Destillation wird nur ein sehr geringer Theil unverändert verflüchtigt.

Verwandlungen der Oelsäure: 1) Chlor und Brom werden in großer Menge davon aufgenommen unter Bildung der betreffenden Wasserstoffsäuren und Chlor oder Brom haltender öartiger Producte, die nicht untersucht sind.

2) Durch den Sauerstoff der Luft wird sie im geschmolzenen Zustand schnell verändert. Bei Darstellung der reinen Säure mittelst des Barytsalzes wurde erwähnt, dass die Oxydationsproducte an Baryt gebunden in Weingeist gelöst bleiben; verdampft man die Lösung, so hinterbleibt eine braune, schmierige, übelriechende Masse, aus welcher stärkere Säuren ein rothbraunes, dickflüssiges, rancid riechendes und schmeckendes, stark saures Oel abscheiden. Dieser Körper färbt die rohe Oelsäure bräunlich und bewirkt die Schwärzung, welche jene durch Zusatz starker Mineralsäuren erleidet. Die noch mit reinem ölsauren Salz gemengte Barytverbindung gab 14,28 bis 15,63 Proc. Bariumoxyd und hierin liegt der Grund, dass die früheren Atomgewichtsbestimmungen der Oelsäure eine so hohe Zahl lieferten, z. B. nach Varrentrapp $C_{44}H_{40}O_5$.

Bei gewöhnlicher Temperatur soll die Oelsäure, nach Gottlieb, 2 At. Sauerstoff aufnehmen und dafür 1 At. Wasser abgeben; mit einer solchen Säure stellte er die Aetherverbindung und mehrere Salze dar, welche mit den von Varrentrapp und Bromeis untersuchten mehr oder weniger Aehnlichkeit hatten. Da sie neben reiner Oelsäure eine unbekannte Oxydationsstufe beigemengt enthalten, sind sie von geringem Interesse. Bei 100° absorbt die Oelsäure noch schneller Sauerstoff, wird gelblich bis braun, dabei rancid und verliert die Fähigkeit, bei niedriger Temperatur zu erstarren; aus den analytischen Resultaten

schliesst Gottlieb, dass sich neben Wasser auch Kohlensäure müsse gebildet haben. Bei der trockenen Destillation liefert eine hinlänglich oxydirte Oelsäure keine Fettsäure mehr; vergl. Butterölsäure Bd. I. S. 995.

Mit salpetriger Säure bildet sie die früher bei Darstellung der Elaidinsäure beobachtete, mit rother Farbe sich verseifende Substanz.

3) Die reine Oelsäure wird durch wenig salpetrige Säure fast vollständig in Elaidinsäure verwandelt; das vierfache Volumen gasförmiger Untersalpetersäure vermag in einer gewissen Zeit die Umsetzung zu vollenden. Dabei entsteht weder Kohlenoxyd noch Kohlensäure; beim Erwärmen entweicht nur eine unbedeutende Menge Stickstoff, dagegen ist die Bildung von Salpetersäure und von Ammoniak (organische Basis?) in Begleitung eines nach *Unguentum oxygenatum* riechenden Oeles deutlich nachgewiesen. In chemischer Bewegung begriffene Stoffe, wie faulender Kleber, ferner Chromsäure und andere Substanzen erzeugten keine Elaidinsäure. Die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäure durch schweflige Säure, die fast in allen Lehrbüchern erwähnt wird, aber nirgends Bestätigung gefunden hat, ist vielleicht nur durch beigemengte salpetrige Säure bedingt, welche aus der Salpetersäure der englischen Schwefelsäure bei der Reduction entsteht (Müller).

In der Wärme wird die Oelsäure durch eine grössere Quantität salpetriger Säure in einen farblosen, zähflüssigen Körper verwandelt, der in Wasser untersinkt, für sich nicht zu Elaidinsäure erstarrt, aber reine Oelsäure bis zur zwanzigfachen Menge in diese Säure überführen kann.

4) Die Oxydationsproducte der Oelsäure durch Salpetersäure sind nach verschiedenen Richtungen ausführlich untersucht worden von Laurent¹⁾, Bromeis²⁾ und Redtenbacher³⁾. Wird die Oxydation in einer Retorte vorgenommen, so finden sich nach beendeter Einwirkung der Salpetersäure im Rückstand Korksäure (Azelaensäure?), Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Oenanthsäure, Azoleinsäure; das bei der Aetherification des rückständigen Oels gewonnene Product, welches Laurent für den Aether der önanthyligen (Liebig's Oenanth-) Säure hielt, erklärt Bromeis für ein Gemenge von Azoleinäther mit Aether.

Im Destillat wies Redtenbacher sämmtliche 9 flüchtigen fetten Säuren von der Essigsäure bis einschliesslich der Caprinsäure nach. Diese Körper entstehen nicht direct, sondern anfänglich bildet sich ein dickliches Oel, das, mit Wasser abgespült, nach Caprylsäure riecht, bitter schmeckt, unlöslich in Wasser ist, sich leicht in Weingeist und Aether löst, in Wasser untersinkt; es enthält die Elemente der Untersalpetersäure und verbrennt deshalb beim Erhitzen durch sich selbst; von Alkalien wird es mit blutrother Farbe gelöst; durch Kochen mit Wasser zerfällt es in flüchtige fette Säuren, indem sich gleichzeitig eine saure Lösung von Korksäure und Pimelinsäure erzeugt.

5) Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure behandelte Arzbächer⁴⁾ ungereinigte Oelsäure und bemerkte ein saures Destillat, welches dem Geruch nach verschieden von dem Destillat

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. 1837, October p. 154.

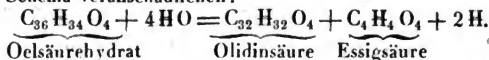
²⁾ Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, 86 und XXXVII, 292.

³⁾ Ibidem, LIX, 42.

⁴⁾ Annal. der Chem. und Pharm. LXXIII, 205.

des Mohn- und Ricinusöls, dem Destillat des Talgs und Rüböls ähnlich war.

6) Durch Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat bis zur Wasserstoffentwicklung erhielt Varrentrapp aus seiner Oelsäure eine bei 62° schmelzende Säure, Olidinsäure (Palmitinsäure) und Essigsäure, sehr wenig Oxalsäure und Kohlensäure. Nach der Formel von Gottlieb lässt sich die Bildung der Olidinsäure und Essigsäure nach folgendem Schema veranschaulichen:



7) Bei der trockenen Destillation wird in der Vorlage nur wenig unveränderte Oelsäure erhalten; hauptsächlich bildet sich Fettsäure, wodurch in einem Fettgemenge Oelsäure oder Olein zu erkennen ist (das Verhalten der oxydirten Oelsäure siehe oben), ferner die flüchtigen fetten Säuren: Essigsäure, Capryl- und Caprinsäure, vielleicht Baldrian- und Buttersäure, endlich Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure; in der Retorte bleibt etwas Kohle.

Die condensirbaren Kohlenwasserstoffe verflüchtigen sich, nach Varrentrapp, zwischen 160° — 280°, ohne Rückstand, enthalten 85,71 Proc. Kohlenstoff, 13,02 Wasserstoff, 1,27 Sauerstoff, lösen Margarinsäure und andere feste fette Säuren weniger auf, als es Olein oder Oelsäure thut, weshalb das Destillat der Fette meist einen höheren Schmelzpunkt als die Fette selbst hat. Schneider¹⁾ gewann aus roher Oelsäure und oleinhaltenden Fetten Kohlenwasserstoffe von ähnlicher Zusammensetzung, aber größerer Flüchtigkeit (72 — 175°); durch Oxydation mit fixen Alkalien, mit Chromsäure oder Salpetersäure geben sie flüchtige fette Säuren; durch letzteres Mittel wurden die fetten Säuren von der Essigsäure bis einschliesslich der Caprylsäure dargestellt. Die Salpetersäure liefert deshalb eine gröfsere Anzahl Oxydationsproducte, weil ein harzartiger Nitrokörper, ähnlich dem von Redtenbacher bei Oxydation der Oelsäure beschriebenen, dieselben vor weiterer Zersetzung schützt.

8) Oelsäure, aus der ätherischen Lösung des Bleisalzes abgeschieden, gab, mit Schwefel destillirt, eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff und ein stark knoblauchartig riechendes Destillat, aus welchem sich Blättchen von Margarinsäure abschieden, welches ferner ein eigenthümliches schwefelhaltiges Oel, Schwefelodmyl, aber keine Fettsäure enthielt (die Oelsäure für sich destillirt, lieferte die letztere in reichlicher Menge, während keine Margarinsäure entstand). Anderson²⁾.

9) Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich die Oelsäure in der Kälte zu Oleinschwefelsäure. Beim Erhitzen erfolgt unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure vollständige Zersetzung.

MI.

Oelsaure Salze. Die Salze der reinen Oelsäure sind noch wenig untersucht; die Alkaliverbindungen sind in Wasser leicht löslich; die Erd- und Metalloxydsalze schwer oder nicht löslich in Wasser, löslicher in Weingeist, zum Theil leicht löslich in Aether.

Wegen der schwach sauren Eigenschaften der Säure ist es schwie-

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharm. LXX, S. 107.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie XLII, S. 4.

rig, Neutralsalze darzustellen, indem ihnen Wasser leicht Basis, Aether leicht Säure entzieht; wegen der leichten Oxydation konnten die Salze der edlen Metalle noch nicht rein erhalten werden, und die übrigen müssen im sauerstofffreien Raume getrocknet werden.

Oelsaures Aethyloxyd von Varrentrapp, aus nicht ganz reiner Oelsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt und mit Weingeist und Wasser gewaschen, ist eine ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, schwerer als Weingeist, schwer löslich in Weingeist, zersetzt sich bei der Destillation.

Oelsaures Ammoniak (unrein) entsteht, nach Chevreul, durch Vermischen von Oelsäure mit Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwicklung, scheidet sich gallertartig ab, löst sich in mehr Wasser, verliert beim Kochen Ammoniak, indem sich die Lösung trübt.

Oelsaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_3$, rein von Gottlieb (s. oben) dargestellt, erscheint, aus Weingeist umkrystallisirt, als blendend weißes, lockeres, schuppiges Pulver, das bei 100° nur wenig zusammenbackt, aber nicht schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether.

Oelsaures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_3$, rein von Gottlieb durch Vermischen einer weingeistigen etwas verdünnten und abgekühlten Lösung von ölsauerm Natron und neutralem essigsauern Bleioxyd, durch schnelles Filtriren und Auswaschen an einem kühlen Ort dargestellt, ist nach dem Trocknen im leeren Raum ein leichtes, lockeres, weißes Pulver, welches beim Erwärmen auf 80° schmilzt, eine gelbe Flüssigkeit bildet und nach dem Erkalten zu einer spröden durchscheinenden Masse erstarrt; es ist leicht löslich in Aether. Mit oxydirt ölsauerm und margarinsauerm Bleioxyd gemengt, kommt es in den Pflastern der Apotheken vor.

Oelsaures Kali; gemengt mit oxydirt ölsauerm und Spuren von margarinsauerm Salz wird es gewonnen, wenn die Kaliseife des Oliven- oder Mandelöls wiederholt mit vielem Wasser behandelt wird; auf diese Weise scheidet sich das Margarinsäuresalz, besonders bei wiederholter Sättigung des freien Alkali, fast vollständig aus, worauf die Lösung mit einer hinlänglichen Quantität kohlen-sauren Kalis ausgesalzen, und das aufschwimmende ölsäure Kali abgenommen, ausgepresst, getrocknet und mit 34 Theilen wasserfreien Alkohols vom kohlen-sauren Kali getrennt wird. Bei langsamem Verdampfen der alkoholischen Lösung bilden sich bisweilen Krystalle; eingetrocknet ist das Salz farblos, leicht zu pulvern, geruchlos, bitter und alkalisch schmeckend; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an, schwillt mit mehr Wasser zu einer Gallerte an, die auf weiteren Wasserzusatz einen Seifenleim, dann eine klare Auflösung und endlich einen schleimigen Niederschlag von saurem Salz giebt. Das eben beschriebene Salz macht einen Hauptbestandtheil der Schmierseifen aus.

Oelsaures Lipyloxyd, auf synthetischem Wege noch nicht dargestellt, siehe Olein.

Oelsaures Natron gewann Gottlieb rein, indem er krystallisirte Oelsäure in absolutem Alkohol mit kohlen-sauerm Natron bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit kochte und schnell filtrirte, wobei der Alkoholdampf den Sauerstoff der Luft abhielt; Gottlieb benutzte die Lösung zur Darstellung anderer Salze.

Ein weniger reines Product erlangt man, nach Varrentrapp,

durch Verseifen der aus dem Bleisalz (siehe Darstellung der Oelsäure) abgeschiedenen Säure und wiederholtes Aussalzen der Seifenlösung mit Chlornatrium und kohlensaurem Natron; nach gehörigem Auspressen und vollständigem Trocknen löst man das Salz in absolutem Alkohol, aus dem es beim Erkalten grössten Theils auskrystallisirt. Beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung hinterbleibt es als halbdurchsichtige, amorphe, feste Masse. Das Salz ist farblos, geruchlos, schmeckt alkalisch, zerfließt nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, sehr wenig in Aether, macht einen Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Oelseifen, der Marseiller, Venetianer u. s. w. aus.

Oelsaures Silberoxyd konnte von Gottlieb aus reiner Oelsäure nicht dargestellt werden, weil das Silberoxyd sogleich reducirt wurde; als er eine weingeistige Lösung der theilweise oxydirten Oelsäure mit wenig Ammoniak und überschüssiger alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzte, fiel ein saures Salz, $\text{AgO} \cdot \text{C}_{108}\text{H}_{98}\text{O}_{14}$ (vielleicht $\text{AgO} \cdot \text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_4 + 2\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{O}_5$), in losen Flocken nieder; das Salz war leicht auszuwaschen, bildete eine weiche gelblich weisse, schmierige Masse, welche im Vacuum leicht zu trocknen war, ohne sich zu schwärzen.

Die Lösungen der ölsäuren Alkalien fällen die Lösungen der Bittererde, des Kalks, der Thonerde und anderer Metalloxyde mit den diesen Metallen in den Salzen eigenthümlichen Farben; die Kupferoxydverbindung ertheilt in geringer Menge grossen Quantitäten Oel eine lebhaft-grüne Färbung.

M.

Oelschwefelsäure s. Oleinschwefelsäure.

Oelseife s. Seife.

Oelstoff s. Elain.

Oelsüfs, Oelzucker, syn. mit Glycerin s. d.

Oenanthäther s. Oenanthyligsaures Aethyloxyd.

Oenanthal ¹⁾. Oenanthol. Oenanthaldehyd. Oenanthoxydhydrat. Oenanthylwasserstoff von Bussy. Ein aldehydartiger als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure 1845 von Bussy entdeckter Körper, der später von Williamson und Tilley genauer untersucht ist. Dieser Körper hat die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$; er lässt sich ansehen als das Aldehyd der Oenanthylreihe, als Oenanthoxydhydrat $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}$ (Tilley), und hierfür spricht sein Verhalten im Allgemeinen, besonders gegen Ammoniak. Nach Williamson ist das Oenanthal wahrscheinlich $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4$, und seine rationelle Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3$, d. i. die önanthylsaure Verbindung des Aethers der Reihe, in welcher die Oenanthylsäure die Essigsäure ver-

¹⁾ Literatur: Bussy: Journ. de Pharm. et de chim. [3me sér.] VIII, p. 321; Annal. der Chem. u. Pharm. LX, S. 246; Journ. für prakt. Chem. XXXVII, S. 92; Pharm. Centralbl. 1846, S. 169. — Williamson: Annal. der Chem. u. Pharm. LXI, S. 38; Pharm. Centralbl. 1847, S. 297; Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1847, S. 565. — Tilley: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVII, S. 105; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 313; Pharm. Centralbl. 1848, S. 645; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847, S. 566; Philosoph. Magazin XXXIII, S. 81.

tritt, also ein Homologon des essigsäuren Aethyloxyds; dann müsste jedoch der Siedepunkt dieser Verbindung wohl höher liegen.

Das Oenanthal bildet sich in geringer Menge neben Oenanthylsäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl, auf Margarinsäure oder Stearinsäure; es bildet sich hauptsächlich bei der trockenen Destillation von Ricinusöl.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ricinusöl in einem Destillationsapparat zuletzt bis auf etwa 270° erhitzt; es sammelt sich in der Vorlage etwas wässerige Flüssigkeit und eine öltartige Substanz, die mit ihrem 5- bis 6fachen Volum Wasser nochmals destillirt wird, wobei nicht flüchtige fette Säuren zurückbleiben. Das Destillat wird nun mit Wasser geschüttelt, um das Acrolein fortzunehmen, dann mit Barytwasser zusammengebracht, um die fetten Säuren zu neutralisiren, worauf die zurückbleibende ölige Schicht getrennt und für sich destillirt wird, und zwar wird der Theil des Destillats für sich aufgefangen, der bei 155° bis 158° übergeht (Bussy).

Oder die mit Wasser rectificirte ölige Masse wird im Wasserbade auf 100° erwärmt und dann Kohlensäure hindurchgeleitet, um alles Acrolein fortzutreiben; von dem Oel wird dann in einem Oelbade bei 155° etwa $\frac{2}{3}$ abdestillirt, dieses ist reines Oenanthal (Tilley).

Das Oenanthal ist eine farblose Flüssigkeit, sie bricht das Licht stark, hat ein specifisches Gewicht von 0,827 bei + 7°. Das Oenanthal riecht nicht unangenehm, etwas aromatisch, es schmeckt anfangs süßlich, später scharf, es löst sich wenig in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; im wasserfreien Zustande siedet es bei 155°; bei längerem Kochen steigt der Siedepunkt etwas, es tritt dann aber schon eine Zersetzung ein, die Flüssigkeit bräunt sich und nimmt, nach Bussy, selbst bei völligem Luftabschluss, eine saure Reaction an. Das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 4,1 gefunden, bei einer Verdichtung zu 4 Volumen berechnet es sich zu 4,0.

Mit Wasser zusammengebracht löst das Oenanthal eine geringe Menge Wasser auf, ohne sich zu trüben; die Flüssigkeit siedet dann schon unter 100°, indem Wasser mit etwas Oenanthal fortgeht. Einer Temperatur von — 5° bis 6° ausgesetzt, scheiden sich aus dem wasserhaltenden Oenanthal Krystalle von Oenanthylhydrat ab, $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O} + \text{HO}$, die camphorähnlich sind.

Verbindungen des Oenanthals. Wird Oenanthal mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht, so bildet sich unter Temperaturerhöhung zuerst eine weisse krystallinische Substanz, die bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniak schnell wieder weich, und zuletzt flüssig wird. Hierbei absorhirt 1 Aeq. Oenanthal 1 Aeq. Ammoniak; es bildet sich also Oenanthalammoniak, $\text{NH}_3, \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}$. Die Verbindung wird durch Mischen mit viel Wasser unter Abscheidung von Oenanthal zersetzt, während das Ammoniak sich in Wasser löst (Tilley).

Wird Oenanthalammoniak in starkem Weingeist gelöst und mit schwefliger Säure gesättigt, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der, aus nicht zu concentrirten Lösungen sich abscheidend, deutliche, glänzende, weisse Prismen bildet. Diese von Tilley entdeckte krystallinische Masse ist doppelt-schwefligsaures Oenanthalammoniak $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O} \cdot \text{NH}_3) + \text{HO} + 2\text{SO}_2$, eine analoge Verbindung wie das doppelt-schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak von Redtenbacher. Die Verbindung löst sich nur wenig in Alkohol, und beim Verdampfen der

Lösung wird ein Theil derselben zersetzt; Wasser löst die Ammoniakverbindung noch schwerer als Alkohol. Mit Wasser übergossen, zerlegen die Krystalle sich schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, es wird Oenanthal frei, und es bildet sich saures schwefligsaures Ammoniak; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren findet die Zerlegung noch leichter statt. Auf Platinblech erhitzt, zersetzt sich das schwefligsaure Oenanthal-Ammoniak leicht, es schwärzt sich und verbrennt mit Flamme.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff wird das Oenanthal-Ammoniak zersetzt; es bilden sich wahrscheinlich analoge Verbindungen wie aus Aldehydammoniak; diese Verbindungen sind noch nicht weiter untersucht.

Zersetzungen des Oenanthals. 1) Durch Sauerstoff. Das Oenanthal nimmt äußerst schnell an der Luft Sauerstoff auf und zeigt dann eine saure Reaction; schon ein Umgießen desselben in eine andere Flasche genügt, um es sauer reagiren zu machen.

2) Durch salpetersaures Silberoxyd. Setzt man zu Oenanthal etwas Ammoniak und dann etwas salpetersaures Silberoxyd, so bildet sich ein weißer Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit überziehen sich die Gefäßwände mit einem glänzenden Silberspiegel. Ob sich hierbei Oenanthylsäure oder önanthylige Säure bildet, ist nicht untersucht.

3) Durch Salpetersäure. a) Wird Oenanthal bei 0° mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht nicht zu starker Salpetersäure geschüttelt, so wird die Masse zuerst roth, die Farbe verschwindet jedoch wieder und in der Kälte bilden sich Krystalle, oder die Masse wird weich, butterartig, und ist nach dem Auspressen und Umschmelzen in Wasser weiß, hart und brüchig. Diese feste Masse, von Bussy entdeckt, hat noch genau dieselbe Zusammensetzung wie das Oenanthal sie hatte, es ist also ein Metaldehyd desselben. Das Metönanthal, $\text{H.O. C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}$ ist eine weißse, neutrale, geruchlose Masse, es bleibt bei -5° fest, schmilzt bei höherer Temperatur und siedet bei 230° ; das Destillat wird bei niedriger Temperatur wieder fest. Es löst sich nicht in Wasser; wenig in kaltem, leichter in heißem Weingeist, beim Erkalten krystallisirt es zum Theil heraus. Längere Zeit auf $+12^{\circ}$ erwärmt, wird es flüssig, und bleibt dann auch selbst bei -12° noch flüssig; erst wenn es längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt war, wird es wieder fest. Das flüssig gewordene Oenanthal ist geruchlos; Kali, Natron und Ammoniak wirken nicht darauf ein.

b) Wird 1 Thl. Oenanthal mit 1 Thl. Salpetersäure und 1 Thl. Wasser gemengt und destillirt, so enthält das Destillat ein Oel vom Geruch des chinesischen Zimmtöls, es enthält ferner flüchtige fette Säuren und Oenanthylsäure, im Rückstand findet sich außer den letzteren Säuren auch Oxalsäure (Bussy).

Lässt man reines Oenanthal tropfenweise in eine Retorte mit starker Salpetersäure fallen, so bildet sich als flüchtiges Product Nitracrol, derselbe Körper, welcher von Redtenbacher als Zersetzungsproduct bei Einwirkung von Salpetersäure auf Choloidinsäure (s. d. Art. im Supplementband) erhalten wurde, es bildet sich ferner Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure. Die Oenanthylsäure, $\text{H.O. C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$, entsteht aus dem Oenanthal einfach durch Aufnahme von Sauerstoff; die Capronsäure und die Oxalsäure entstehen wahrscheinlich gleichzeitig

aus Oenanthal oder Oenanthylsäure unter weiterer Aufnahme von Sauerstoff (Tilley):



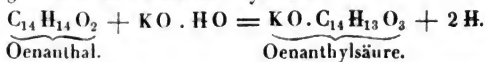
Concentrirte Salpetersäure zerstört bei höherer Temperatur das Oenanthal vollständig.

4) Durch Chromsäure. Lässt man einige Tropfen Oenanthal auf krystallisirte Chromsäure fallen, so entzündet es sich unter einer schwachen Explosion. Beim Erhitzen von Oenanthal mit Schwefelsäure, Wasser und saurem chromsauren Kali bildet sich Oenanthylsäure.

5) Durch Chlor. Wird Chlorgas in Oenanthal geleitet, so wird es unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure absorbirt, es bildet sich ein chlorhaltendes dickflüssiges Oel, $C_{14}\left\{\begin{smallmatrix} H_{11} \\ Cl_3 \end{smallmatrix}\right\}O_2$, welches nicht unangenehm, dem Kautschuk etwas ähnlich riecht, es ist schwerer als Wasser, wird aber dadurch nicht zersetzt.

6) Durch Salzsäure. Wird Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Oenanthal geleitet, so bildet sich ein dickflüssiges Gemenge, aus welchem Wasser eine ätherartige Flüssigkeit abscheidet, die ähnliche Eigenschaften wie das önanthylsaure Aethyloxyd, und auch dessen Zusammensetzung hat. Williamson schließt daraus, dass das Oenanthal die Oenanthylsäure fertig gebildet enthält, ähnlich wie, nach Smith, der Wallrath die Cetylensäure; das Oenanthal wäre dann $C_{14}H_{15}O \cdot C_{14}H_{13}O_3$; freilich ist es noch nicht gelungen, den Körper $C_{14}H_{15}O$ oder sein Hydrat, den Alkohol der Oenanthylreihe, darzustellen; auch zeigt andererseits das Oenanthal gegen salpetersaures Silberoxyd und gegen Ammoniak ganz das Verhalten der Aldehyde, so dass es noch weiterer Beweise für die Ansicht von Williamson bedarf.

7) Durch Kali. a) Schmelzendes Kalihydrat zerlegt das Oenanthal leicht. Lässt man die Flüssigkeit tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, oder erhitzt man es vorsichtig mit Kali-Kalk, so entweicht Wasserstoff und es bildet sich önanthylsaures Salz; die Zersetzung ist hier eine einfache Oxydation:



Wässrige Kalilauge zerlegt das Oenanthal nur langsam, es findet jedoch eine Einwirkung statt, wenn das Oenanthal längere Zeit mit der Kalilauge digerirt wird; dabei verschwindet nach und nach der Geruch des Oenanthals und es bildet sich ein Oel, welches reicher an Kohlenstoff ist.

Um dieses Oel reiner zu erhalten, wird (nach Tilley) 1 Theil Oenanthal mit 5 bis 6 Theilen Kalihydrat zusammengebracht; die Mischung bleibt einige Zeit in einem verschlossenen Gefäße stehen und wird dann auf 120° erwärmt, wobei sie dickflüssig wird; sie wird sodann mit viel Wasser versetzt, wodurch sich ein Oel abscheidet, während önanthylsaures Kali sich löst; das Oel wird, um es zu reinigen, mit Wasser destillirt. Tilley, der dieses Oel entdeckte, nennt es Oenanthylwasserstoff, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14}H_{14}O$ ausgedrückt; seine Bildung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass 3 Aeq. Oenanthal ($3C_{14}H_{14}O_2$) zerfallen in 1 Aeq.

Oenanthylsäure ($\text{H.O. C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3$) und 2 Aeq. Oenanthylwasserstoff. Es ist nicht genau nachgewiesen, ob nur diese Producte entstehen, ob nicht auch Gase sich entwickeln, und ob die genannten Körper sich in den angegebenen Quantitäten bilden. Auch über die Constitution dieses Körpers, die näher untersucht zu werden verdient, so wie über sein Atomgewicht ist noch nichts bekannt; hat er die angegebene Zusammensetzung, so ist er vielleicht $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Die Analysen stimmen genau mit der angegebenen Formel, sonst könnte dieser Körper vielleicht das von Williamson im Oenanthal angenommene Oxyd, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}$, der Oenanthyl-Aether seyn, oder es könnte das Oenanthyl oxyd seyn, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}$; hierüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Dieser sogenannte Oenanthylwasserstoff riecht schwach nach Citronen, er ist flüssig und farblos, mit Wasser destillirt er schwierig über, für sich destillirt er bei 220° , wird dabei aber theilweise zersetzt und färbt sich braun. Er löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; entzündet brennt er mit heller, schwach russender Flamme. Tropfenweise zu starker Salpetersäure gemischt, wird der Oenanthylwasserstoff aufgelöst und rasch oxydirt, wobei sich nur Oenanthylsäure bildet; mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt er sich, es entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich önanthylsaurer Kali, gleichzeitig entsteht aber auch ein pechartiger Körper, wahrscheinlich ein secundäres Product.

8) Durch kaustischen Baryt. Wird das Oenanthal mit Baryt im Ueberschuss erhitzt, so bildet sich neben önanthylsaurer Salz ein Oel vom Geruch des Anisöls, welches nicht weiter untersucht ist.

Fe.

Oenanthalammoniak s. unter Oenanthal, Verbindungen.

Oenanthaldehyd syn. mit Oenanthal.

Oenanthalhydrat s. Oenanthal S. 655.

Oenanthin nennt Fauré ¹⁾ einen Stoff, der nach ihm in mehreren feinen Medoc-Weinen namentlich in größerer Menge im Chateau-Margaux enthalten ist, sich in geringeren Weinen dagegen nicht finden soll; die Gegenwart des Oenanthins, welches aber immer nur in sehr geringer Menge im Wein enthalten ist, soll die Ursache des ölartigen, weichen und milden Geschmacks der genannten feinen Weine seyn. Das Oenanthin ist nicht im Weinmost enthalten, sondern entsteht erst bei der Gährung; ob bei der stürmischen Hauptgährung oder bei der langsamen Nachgährung, ist nicht ausgemacht; es bildet sich, nach Fauré's Ansicht, vielleicht aus dem Pectin oder aus dem Schleim, oder aus beiden Bestandtheilen, denen es sich seinen Eigenschaften nach auch nähert. Um das Oenanthin abzuschneiden, wird der

¹⁾ Journ. de chim. médical X, p. 280, und Jahresbericht von Berzelius XXV S. 745. Das französische Original ist etwas undeutlich hinsichtlich der Darstellung des sogenannten Oenanthins, es ist nur gesagt, dass der Körper aus dem Weinextract durch Zusatz von Alkohol getrennt und dann durch zweimalige Behandlung mit Wasser und starkem Weingeist gereinigt werden soll. Berzelius giebt danach an, dass es in Weingeist gelöst und durch Wasser ausgefällt werden soll; diese Angabe kann nur auf einem Irrthum beruhen, da Fauré vorher von der wässerigen Lösung des Oenanthins spricht.

Wein zuerst mit Leim versetzt, um den Farbstoff und die Gerbsäure abzuscheiden, die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Extractdicke eingedampft; der Rückstand wird mit Alkohol von 0,85 behandelt und das Coagulum darin ausgeknetet; danach wird die unlösliche Masse in mit Alkohol versetztem Wasser gelöst, das Filtrat mit starkem Alkohol gefällt und diese Reinigung mehrere Mal wiederholt. Das so dargestellte Oenanthin ist eine hellgelbliche, schleimige, zähe, fadenziehende Masse, fast elastisch wie Kautschuk; nach dem Trocknen bildet es ein graues Pulver; es ist löslich in Wasser, aber unlöslich in starkem Alkohol; aus der wässerigen Auflösung wird es durch Gerbsäure und durch schwachen Weingeist nicht gefällt; die Lösung wird beim Kochen mit Wasser nicht coagulirt; beim längern Kochen derselben für sich, oder nach Zusatz von Schwefelsäure bildet sich kein Zucker; Salpetersäure giebt mit Oenanthin weder Schleimsäure noch Oxalsäure.

Die Untersuchung dieses Körpers lässt es zweifelhaft, ob das Oenanthin ein eigenthümlicher Körper ist oder nicht, ob es nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen sey. Fe.

Oenanthinharz, Oenanthin nennt Gerding ein von ihm aus der *Oenantha fistulosa* dargestelltes harziges Extract. Zu seiner Darstellung wird das frische Kraut wiederholt mit 80procentigem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit mit essigsauerm Blei gefällt, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, worauf die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird. Es bleibt hierbei das sogenannte Oenanthinharz als eine harzähnliche, schwarzbräunliche, klebrige Masse zurück. Es hat einen narkotischen Geruch und einen widrig kratzenden Geschmack, in Gaben von 1 Gran bewirkt es gelindes Erbrechen. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, aber leicht in warmem Weingeist, in Aether ist es wenig löslich. Es löst sich in warmer Essigsäure, Ammoniak bewirkt in der Lösung einen braunen, pulverförmigen Niederschlag, welchen Gerding für reineres Oenanthin hält. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich aus dem Oenanthin Ammoniak. Dieses sogenannte Oenanthin ist jedenfalls ein unreines Gemenge verschiedenartiger Körper, und es erscheint nicht passend, einem solchen Gemenge einen besonderen Namen zu geben. Fe.

Oenanthol syn. mit Oenanthal.

Oenanthoxyd syn. mit Oenanthyloxyd.

Oenanthsäure von Liebig und Pelouze syn. mit Oenanthylige Säure.

Oenanthsäure von Tilley syn. mit Oenanthylsäure.

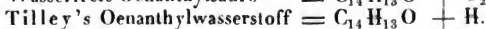
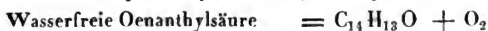
Oenanthyl. Das Radical der Oenanthylreihe, welches zunächst in dem Oenanthal und der Oenanthylsäure enthalten ist. Nimmt man das Oenanthal ($C_{14}H_{14}O_2$), analog dem Bittermandelöl, mit Bussy für Oenanthylwasserstoff, so ist das Oenanthyl = $C_{14}H_{13}O_2$,

das Oenanthal dann $C_{14}H_{13}O_2 + H$

die wasserfreie Oenanthylsäure $C_{14}H_{13}O_2 + O$.

Tilley nimmt das Oenanthyl = $C_{14}H_{13}O$

Oenanthal = $C_{14}H_{13}O + HO$



Setzt man das Oenanthyl homolog dem Acetyl, zu $\text{C}_{14}\text{H}_{13} = \text{Oe}$, so ist das Oenanthal $= \text{OeO} \cdot \text{HO}$, das Oenanthyl oxydhydrat, das

Oenanthylaldehyd,

die Oenanthsäure von Liebig und Pelouze, die önanthylige Säure $= \text{OeO}_2$,

die Oenanthylsäure $= \text{OeO}_3 \cdot \text{HO}$.

Tilley's Oenanthylwasserstoff $= \text{OeO} + \text{H}$, eine Wasserstoffverbindung des Oenanthyl oxyds. Pe.

Oenanthylaldehyd, syn. mit Oenanthal.

Oenanthylalkohol. Der Alkohol der Oenanthylreihe, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O} + \text{HO}$, ist bis jetzt noch nicht bekannt; nach einer früheren Mittheilung im l'Institut (1851, p. 257) sollte freilich Bouis ihn durch Behandlung von Ricinolamid oder Ricinölsäure so wie von Ricinusöl mit Kalihydrat erhalten haben; nach einem anderen Bericht über die Arbeit von Bouis ¹⁾ ist das Zersetzungsprodukt jedoch nicht Oenanthylalkohol, sondern Caprylalkohol (s. den Art. im Supplementband), und diese letztere Angabe ist durch die neueste Untersuchung von Moschnin ²⁾ bestätigt. Fe.

Oenanthylige Säure. Oenanthsäure von Liebig und Pelouze; Weinblumensäure; Sitinsäure nach Berzelius. Eine der Reihe der fetten Säuren angehörende Säure, 1836 von Liebig und Pelouze entdeckt, welche sie theils frei, theils als Aethersalz im Weinfuselöl fanden. Die Zusammensetzung der Säure ist, nach Liebig und Pelouze, $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$. Nach der Vermuthung von Delffs ist diese Säure identisch mit der von Redtenbacher entdeckten Pelargonsäure, und ihre Zusammensetzung daher $\text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3$. Die procentische Zusammensetzung ist fast genau dieselbe (68,3 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff nach der ersten, 68,8 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff nach der letzten Formel); auch die Analysen der Aethyloxydverbindung stimmen fast genau zu beiden Formeln, es zeigt sich jedoch der wesentliche Unterschied, dass die Pelargonsäure bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig ist (nach Cahours), die önanthylige Säure dagegen beim Erhitzen unter Verlust des Hydratwassers wasserfreie önanthylige Säure giebt; überdies ist es nicht nachgewiesen, dass Delffs dieselbe Substanz hatte, wie Liebig und Pelouze.

Die Entdecker hatten die Säure nach ihrem Vorkommen im Wein benannt, aus *oinos* Wein und *avdos* Blume. Mulder fand dieselbe Säure später im Fuselöl des Kornbrauntweins, und Berzelius nannte die Säure daher Sitinsäure von *sitos*, Getreide. Wöhler vermuthet, dass eine Verbindung dieser Säure auch in den Quitten enthalten sey. Nach Laurent bildet die Säure sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure; nach der Angabe von Bromeis ist aber das, was Laurent für önanthyligsaures Aethyloxyd nahm, ein Gemenge von azoleinsaurem (önanthylsaurem) Aether mit reinem Aether.

¹⁾ Compt. rend. de l'académie se XXXIII, p. 141.

²⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. LXXXVII, S. 111.

Das Weinfuselöl, welches zur Darstellung der Oenanthsäure benutzt wird, ist nur in geringer Menge; etwa $\frac{1}{40000}$, im Wein enthalten; es ist dieses Oel nicht die Ursache des eigenthümlichen Aromas, der Blume, welcher die einzelnen Weinsorten von einander unterscheidet, sondern es erscheint mehr als der riechende Körper, der allen oder vielen Weinen gemein ist, und der sich z. B. in einer leeren Flasche, die Wein enthielt, noch nach längerer Zeit bemerkbar macht; es ist jedoch möglich, dass hier auch verschiedene, aber ähnliche Körper diesen Geruch hervorbringen. Das Weinfuselöl kann durch Destillation von Wein oder von Weinhefe erhalten werden; die Weinhefe wird, wenn sie zu dickflüssig ist, mit etwas Wasser versetzt und dann vorsichtig destillirt. Das Destillat, der Weinhefenbranntwein, von etwa 30 Proc. Alkoholgehalt, wird nochmals rectificirt, um ihn 50- bis 60grädig zu erhalten; bei dieser Rectification geht gegen Ende derselben mit dem schwächeren Branntwein das Fuselöl über. Dieses ist ein Gemenge von freier Oenanthsäure mit önanthyligsaurem Aethyloxyd, es wird mit kaustischem Kali erhitzt, wobei es sich schnell zersetzt; durch Zersetzung des Kalisalzes mit Säure scheidet sich die önanthylige Säure in flüssiger Form ab; sie wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium, oder im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Nach Laurent soll sich önanthylige Säure bilden, wenn Oelsäure mit ihrem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht 4 bis 5 Stunden bei gelinder Wärme digerirt wird. Um die gebildete önanthylige Säure von den zahlreichen anderen Producten zu trennen, wird das Oel, nach Abscheidung der Salpetersäure abgewaschen, mit 2 Theilen Alkohol und $\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure digerirt und dann destillirt; es soll hier mit den Alkoholdämpfen önanthyligsaure Aether übergehen; der Rückstand in der Retorte, welcher noch mehr von dem Aether enthält, wird mit Wasser übergossen und nochmals destillirt. Aus dem ersten alkoholischen Destillat wird das önanthyligsaure Aethyloxyd durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Erhitzen mit Kali dann zersetzt. Es verdient jedenfalls untersucht zu werden, ob die flüchtige fette Säure, welche hier aus der Oelsäure entstanden ist, wirklich önanthylige Säure, oder ob es Oenanthylsäure ist.

Aus dem bei der Destillation von Getreidebranntwein sich bildenden Fuselöl, welches in Brennereien zuweilen in größerer Menge erhalten wird, lässt sich die önanthylige Säure leicht scheiden durch Destilliren mit kohlensaurem Natron, wobei Oenanthäther und Kornöl mit den Wasserdämpfen übergehen, während önanthyligsaures und margarinsäures Kali zurückbleiben; durch Zusatz von Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol soll die Oenanthsäure rein erhalten werden. 100000 Thle. Kornbranntwein enthalten (nach Mulder) 3 Thle. önanthylige Säure und nahe 1 Thl. Oenanthäther.

Das Hydrat der önanthyligen Säure, $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$, ist bei 13° weich, butterartig, weiß; bis 15° schmilzt es zu einem farblosen Oel, es ist in reinem Zustande geruchlos und geschmacklos, es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die Lösungen röthen Lackmus.

Die önanthylige Säure fängt bei 260° an zu kochen; hierbei geht zuerst Wasser neben önanthyliger Säure über, während der Siedpunkt steigt, zuletzt bis 290° ; bei höherer Temperatur geht dann wasserfreie Säure, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2$, über, welche bei 31° zu einer weichen, halbdurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Aus einer Auf-

lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die wasserfreie Säure beim freiwilligen Verdampfen unverändert in krystallinischen, der Margarinsäure ähnlichen Blättern; aus einer Lösung in Alkohol von 0,833 specif. Gewicht krystallisirt nur ein Theil der Säure wasserfrei, zuletzt scheidet sich wieder Hydrat ab.

Auch durch Einwirkung von Chlorcalcium auf das Hydrat der önanthyligen Säure soll wasserfreie Säure erhalten werden.

Bei langsamer Verdunstung einer Lösung von Oenanthsäurehydrat in Alkohol bleibt dieses in Verbindung mit noch ein Aeq. Wasser, $\text{HO} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_2 + \text{HO}$, als ein Oel zurück, welches bei 20° 0,88 specif. Gewicht hat, beim Erwärmen aber leicht 1 Atom Wasser verliert und dann butterartig erstarrt. (Mulder.)

Die Zersetzungen der önanthyligen Säure sind kaum untersucht. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure bei sehr niedriger Temperatur ohne Veränderung, schon bei ganz gelinder Erwärmung findet jedoch Zersetzung statt, die Lösung färbt sich braun, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, wahrscheinlich eine gepaarte Schwefelsäure.

Salpetersäure wirkt zersetzend auf önanthylige Säure ein, die hier entstehenden Producte sind nicht näher untersucht.

Mit braunem Bleihyperoxyd zusammengeschmolzen, entsteht erst bei sehr hoher Temperatur, bei welcher ein Theil der önanthyligen Säure schon anfängt sich zu zersetzen, eine Verbindung, indem sich auch etwas Gas entwickelt; das Bleisalz, welches hier entsteht, soll aber unveränderte önanthylige Säure enthalten, so dass auf diese Weise keine Oenanthylsäure zu entstehen scheint. Fe.

Oenanthyligsaure Salze. Oenanthsaure Salze von Liebig und Pelouze. Sitinsäure Salze. Die önanthylige Säure verhält sich den übrigen fetten Säuren ganz ähnlich, sie zersetzt die kohlen sauren Alkalien; ihre alkalischen Salze sind in Wasser löslich und zerfallen bei Zusatz von Wasser unter Abscheidung saurer Salze; die sauren Salze reagiren neutral, die neutralen Salze basisch. Die Salze der Erden und der schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, in Alkohol zum Theil löslich, sie werden beim Auswaschen sehr leicht zersetzt, so dass meist Salze von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden, Gemenge von neutralem und saurem Salz.

Oenanthyligsaures Aethyloxyd, Oenanthäther, $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_2$. Die önanthylige Säure verbindet sich in alkoholischer Lösung unter Einfluss von Schwefelsäure leicht mit Aethyloxyd. Auch beim Zusammenschmelzen und Erhitzen auf 150° von 5 Thln. ätherschwefelsaurem Kali und 1 Thl. Oenanthsäure bildet sich Oenanthsäureäther. Dieser Aether macht den größten Theil des Weinfuselöls (s. dessen Darstellung unter: önanthylige Säure) aus; Wöhler glaubt, dass önanthyligsaures Aethyloxyd die Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Quitten sey.

Um den Aether aus dem Weinfuselöl darzustellen, wird das rohe Oel mit kohlen saurem Natron geschüttelt; beim Erhitzen der milchigen Flüssigkeit bis zum Sieden scheidet sich der reine Aether als ein leichtes Oel ab, welches über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das önanthyligsaure Aethyloxyd ist farblos und dünnflüssig, es zeigt den Weingeruch, aber in fast betäubendem Grade, und hat einen

scharfen, unangenehmen Geschmack, sein specif. Gewicht ist 0,862. Der Oenanthäther ist in Wasser nicht bemerkbar löslich, in Weingeist, selbst in verdünntem, und in Aether ist er sehr löslich. Er siedet für sich zwischen 225° und 230°, seine Dampfdichte ist 10,4, wonach ein Aeq. = 2 Volumen wäre.

Mit Wasser destillirt der Aether, aber nur in geringer Menge, schon bei 100° über, mit 1000 Thln. Wasser verflüchtigen sich etwa 12 Theile Aether.

Durch die fixen, ätzenden Alkalien wird der Aether schnell zerlegt. Die kohlensauen Alkalien wirken nicht merkbar zersetzend ein; auch Ammoniak zeigt keine Einwirkung, weder in wässriger Lösung noch in Gasform.

Chlor wird von dem önanthyligsauren Aethyloxyd in großer Menge absorbirt, dieser erhitzt sich damit und wird unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure gelb. Sobald sich keine Salzsäure mehr bildet, wird die Flüssigkeit zuerst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und endlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die syrupdicke, so erhaltene Flüssigkeit ist eine Verbindung von chlorönanthyliger Säure mit Chloräther, $C_4 \left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \right\} O . C_{14} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$. Dieser Aether riecht angenehm, schmeckt jedoch bitter und unangenehm, hat ein specif. Gewicht von 1,29 bei 16°, er löst sich erst in 15 bis 16 Thln. absoluten Alkohols. Beim Erhitzen schwärzt er sich und zersetzt sich, ehe er ins Kochen kommt unter Entwicklung von Salzsäure. Durch Digestion mit wässriger Kalilösung wird dieser Aether nur langsam zersetzt, es bildet sich Chlorkalium, essigsaures Kali und chlorönanthyligsaures Kali, aus welchem letzterem Salz bei Zusatz von Salzsäure die chlorönanthylige Säure in Gestalt eines Oels niederfällt; ihre Zusammensetzung ist: $H O . C_{14} \left\{ \begin{smallmatrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \right\} O_2$, sie bildet ein in reinem Zustande farbloses Oel,

welches geruchlos, aber von unangenehmem Geschmack ist, es röthet Lackmus, ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen (Malaguti).

Oenanthyligsaures Bleioxyd. Wird eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit önanthyligsaurem Natron gefällt, so bildet sich ein Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen ein saures Salz ist, welches auf 2 Aeq. Bleioxyd 3 Aeq. Säure enthält.

Wird önanthylige Säure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Blei geschüttelt, so bildet sich sogleich ein weißer flockiger Niederschlag von saurem Bleisalz, welches in Wasser unlöslich ist, beim Erhitzen damit zusammenschmilzt, in Weingeist sich aber löst, und aus einer gesättigten heißen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt; es ist jedoch sehr schwierig, das Salz auf diese Weise frei von anhängender Säure zu erhalten.

Oenanthyligsaures Kali. Wird die Säure mit Kalilösung versetzt, bis die Flüssigkeit möglichst neutral reagirt, so scheidet sich beim Erkalten der heißen gesättigten Lösung ein saures Kalisalz in feinen Nadeln ab.

Das neutrale Salz ist nur in Lösung bekannt.

Oenanthyligsaures Kupferoxyd. Wird das neutrale Natronsalz mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, so bildet sich ein Niederschlag von neutralem Salz.

Aus einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd bilden sich beim

Schütteln mit Oenanthsäure Flocken eines sauren Kupfersalzes, die sich ganz ebenso verhalten, wie das auf gleiche Weise gebildete Bleisalz.

Oenanthyligsaures Natron. Wird önanthylige Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, die Lösung eingedampft und mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, so gesteht beim Erkalten diese Lösung zu einer durchscheinenden Seifengallerte.

Oenanthyligsaures Silberoxyd. Beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit önanthyligsaurem Natron bildet sich ein weißer Niederschlag, der nach dem Auswaschen auf 2 Aeq. Metalloxyd 3 Aeq. Säure enthält. Fe.

Oenanthoxyd s. Oenanthal S. 658.

Oenanthoxydhydrat syn. mit Oenanthal (s. d.).

Oenanthylsäure¹⁾. Oenanthsäure von Tilley. Azoleinsäure von Laurent. Aboleinsäure nach Berzelius. Die Azoleinsäure (vergl. Bd. I, S. 652) wurde zuerst von Laurent, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erhalten, wonach das Product benannt wurde, Berzelius verwandelte diesen Namen, weil die Verbindung keinen Stickstoff enthält, in Aboleinsäure; dieselbe Säure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Margarinsäure und Stearinsäure (Bromeis), oder auf Wachs (Gerhardt) und Wallrath (Radcliff); durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl stellt Tilley die Oenanthylsäure dar, welche ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach identisch ist mit der Azoleinsäure von Laurent; dieselbe Säure entsteht auch durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation von Rüßöl sich bilden, mittelst Salpetersäure (Schneider), so wie neben anderen fetten Säuren bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl (Cahours), weiter namentlich durch Oxydation des Oenanthals mittelst Salpetersäure Chromsäure oder Kalihydrat (s. den Art. Oenanthal). Laurent hatte zuerst der Azoleinsäure die Formel $C_{13}H_{13}O_4$ gegeben, Bromeis fand für ihre Zusammensetzung $HO \cdot C_{14}H_{13}O_3$. Die gleiche Zusammensetzung hat nach Tilley u. A. die Oenanthylsäure. Da für die Oenanthylsäure im Wein Liebig und Pelouze die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2$ gefunden hatten, so nannte Tilley, weil beide Säuren als Oxyde des gleichen Radicals $C_{14}H_{13}$ angesehen werden können, die Säure des Weinäthers önanthylige Säure, die neue Säure aber Oenanthylsäure; ob beide Säuren wirklich dasselbe Radical enthalten, ist noch zweifelhaft.

Die Darstellung von reiner Azoleinsäure aus Oelsäure ist schwierig; Oelsäure wird in einer Retorte mit Vorlage mit einem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht gekocht, und das saure Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen; nach 12 Stunden etwa wird die saure Flüssigkeit von dem Oel getrennt und dieses mit einer neuen Menge Säure nochmals 12 Stunden gekocht, darauf wieder die ölige Masse mit einer frischen Menge Salpetersäure gekocht, bis, nachdem etwa 6mal neue Salpetersäure angewendet wurde, ungefähr $\frac{4}{5}$ der Oel-

¹⁾ Literatur (s. zum Theil bei Oenanthal, dann ferner an folgenden Orten): Annal. der Chem. und Pharmac. LIX, S. 50, LXX, S. 109, LXXXIII, S. 200; Compt. rend. de l'académ. XXI, p. 143, XXV, p. 724; Pharmac. Centralbl. 1848, S. 75, 1850, S. 631.

säure gelöst ist. Das rückständige Oel ist ein Gemenge von Oelsäure mit Oenanthylsäure, dieses wird mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, mit etwas Schwefelsäure gemischt und destillirt; es bildet sich ölsaures und azoleinsaures Aethyloxyd, das letztere geht mit den Alkoholdämpfen in die Vorlage über; der Rückstand in der Retorte ist ölsaures Aethyloxyd neben Azoleinäther; dieser Rückstand wird mit Wasser versetzt und destillirt, um den letzteren zu trennen. Das Destillat wird dann mit Kali bis zur Zersetzung des Aethers gekocht, und das azoleinsäure Kali mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt.

Aus dem Gemenge von Oelsäure und Azoleinsäure lässt sich die letztere auch unmittelbar durch Destillation mit Wasser abscheiden, aber langsam und unvollständig, die Azoleinsäure sammelt sich auf dem wässrigen Destillat in öligen Tropfen.

Leichter und reiner als aus Oelsäure erhält man die Oenanthylsäure durch Destillation von Ricinusöl mit Salpetersäure; 1 Thl. Ricinusöl wird mit 2 Thln. Salpetersäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in einer Retorte erhitzt. Beim Erwärmen wird die Einwirkung plötzlich so lebhaft, dass die Retorte schnell vom Feuer entfernt werden muss. Sobald die Heftigkeit der Reaction nachgelassen hat, wird von Neuem und so stark erhitzt, dass sich Stickoxydgas entwickelt; nach einigen Tagen ist dann alles Oel vollständig zersetzt; in der Vorlage findet sich Wasser und Oenanthylsäure; in der Retorte bleibt ein dickes Fett zurück, das zuerst, um alle Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser abgewaschen und dann mit Wasser destillirt wird, wobei noch Oenanthylsäure übergeht. Die auf dem Destillat schwimmende ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen und rectificirt, dann abgenommen und über glasiger Phosphorsäure getrocknet (Tilley).

Auch durch Destillation von reinem oder unreinem Oenanthal mit Salpetersäure kann die Oenanthylsäure dargestellt werden. Ricinusöl wird der trockenen Destillation unterworfen, das dabei erhaltene Oel über Kalihydrat rectificirt und sodann mit seinem gleichem Gewicht Salpetersäure, welche vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, erhitzt; das Product wird zuerst mit Wasser gewaschen, und dann damit rectificirt (Bussy). Wird Oenanthal mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich außer Oenanthylsäure auch Capronsäure und Nitracrol, welche Producte sich im Destillat finden; die genannten fetten Säuren finden sich jedoch zum größten Theil und neben Oxalsäure im Rückstand, der mit Wasser gewaschen und dann damit destillirt wird. Die auf dem Destillat erhaltene ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen, und mit Barytwasser gesättigt; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieft zuerst der önanthylsaure Baryt in glänzenden Tafeln an, erst später krystallisirt der capronsaure Baryt in büschelförmigen Krystallen; aus dem önanthylsauren Baryt wird durch Zusatz von Salzsäure die Oenanthylsäure abgeschieden (Tilley).

Die Oenanthylsäure ist eine öartige farblose Flüssigkeit, sie schmeckt reizend und stechend, hat einen eigenthümlichen Geruch, schwach aromatisch und zugleich schweifsähnlich; der Geruch wird stärker beim Erwärmen, er haftet stark an den Fingern. Mit Wasser lässt die Säure sich ohne Veränderung destilliren; für sich siedet sie bei 148° (? Tilley, wahrscheinlicher bei 214°), einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, zersetzt sie sich plötzlich unter Schwärzung und bildet brenzliche

Producte, die Säure lässt sich daher ohne Wasser nicht unverändert destilliren. Sie löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether; ihre Lösungen röthen Lackmus. Bei hoher Temperatur lässt die Säure sich entzünden und brennt mit heller, kaum rufsender Flamme.

Die Zersetzungen der Oenanthylsäure sind bis jetzt wenig studirt. 1) Durch Phosphorchlorid. Wird Oenanthylsäure mit Phosphorchlorid erwärmt, so bildet sich neben Phosphoroxychlorid eine dem Benzoylchlorid ähnliche Verbindung, wahrscheinlich: $C_{14}H_{13}\left\{\begin{smallmatrix} O_2 \\ Cl \end{smallmatrix}\right\}$ eine Verbindung, welche mit Wasser sich zerlegt in Salzsäure und Oenanthylsäure; bei Einwirkung von Weingeist bildet sich önanthylsaures Aethyloxyd.

2) Durch Elektrolyse. Wird eine Lösung von önanthylsaurem Kali mittelst des galvanischen Stroms zersetzt, so entweicht Kohlen- säure und Wasserstoff, die Lösung enthält einfach und doppelt kohlen- saures Kali; auf der Flüssigkeit schwimmt eine ölige Schicht. Dieses Oel ist ein Gemenge verschiedener Substanzen; über Chlorcalcium ge- trocknet, fängt es schon bei 130° an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber allmähig auf 232° ; ein großer Theil des Oels geht bei 190° über, doch lässt sich so keine vollständige Trennung zu Wege bringen. Wird das Oel mit weingeistiger Kalilösung in einer Retorte erhitzt, so bleibt önanthylsaures Kali zurück; aus dem alkoholischen Destillat wird durch Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, welches zwischen 170° und 210° siedet, der größere Theil geht jedoch bei 202° über. Das hier über- gehende Oel ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{18}$, das Radical des unbe- kannten Capronalkohols, welchen Kohlenwasserstoff die Entdecker Bra- zier und Gossleth ¹⁾ daher Caproyl nennen (s. d. Art. im Supple- ment S. 720).

Bei der Destillation des durch die Elektrolyse von önanthylsau- rem Kali nach der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Oels geht vor dem Caproyl ein indifferenten Kohlenwasserstoff, $C_n H_n$, über, der einen ziemlich constanten Siedpunkt von nahe 175° zeigt, da- nach wäre vielleicht $n = 24$, also $C_{24}H_{50}$. Fe.

Oenanthylsaure Salze. Azoleinsäure Salze. Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Ganzen wie die Salze der ande- ren fetten Säuren; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der erdigen Alkalien sind schwer löslich, die der anderen Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber zum Theil löslich in Alkohol. Die tro- ckenen Salze werden von Wasser schwer befeuchtet.

Oenanthylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{14}H_{13}O_3$. Die Verbindung bildet sich leicht bei der Destillation von Oenanthylsäure mit Alkohol und etwas Schwefelsäure, oder wenn die weingeistige Lö- sung der Säure, oder die des Oenanthals (nach Williamson) mit Salzsäuregas gesättigt wird. Am besten wird die Lösung von Oenanthyl- säure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, die saure Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und dann destillirt; Wasser scheidet

¹⁾ Brazier und Gossleth Annal. der Chem. und Pharm. LXXV, S. 268. — Journ. für prakt. Chem. LIV. S. 216. Pharmac. Centralbl. 1851, S. 291. Jahresbe- richt von Liebig und Kopp 1850 S. 400.

aus dem Destillat den Aether ab; er wird mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet.

Der önanthylsaure Aether ist eine farblose Flüssigkeit, in einer Frostmischung erstarrt er krystallinisch; er riecht angenehm obstartig, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, darin nicht ganz unlöslich; leicht löslich in Alkohol oder Aether; er brennt mit heller blauer Flamme ohne zu rüßen.

Das önanthylsaure Ammoniak ist leicht löslich; die Oenanthylsäure löst sich in wässrigem Ammoniak.

Oenanthylsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3$. Das Salz wird in wasserfreien Krystallen erhalten, wenn eine heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum versetzt wird, oder wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhitzt. Das Salz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schüppchen oder Blättern, oder in harten lanzettförmigen Tafeln, zuweilen in seidenartigen Vegetationen. Der önanthylsaure Baryt schmeckt bitter, ist für sich geruchlos, ertheilt den Fingern jedoch einen unangenehmen Geruch, das Salz wird, wenn vollkommen trocken, schwierig von kaltem Wasser benetzt, es löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol, krystallisirt beim Erkalten fast vollständig heraus (Arzbächer); 400 Thle. Alkohol von 86 Proc. lösen nur 1 Thl. des Barytsalzes (Bussy). In Aether ist es nicht löslich.

Oenanthylsaures Bleioxyd. Das Salz bildet sich beim Fälen des Kalisalzes mit essigsauerm Bleioxyd; es ist ein citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol, woraus es beim Erkalten in kleinen krystallinischen Schuppen sich abscheidet.

Oenanthylsaures Kali. Das Salz krystallisirt nicht, sondern giebt beim Eintrocknen eine amorphe durchsichtige Seifengallerte.

Oenanthylsaures Kupferoxyd. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von essigsauerm Kupferoxyd längere Zeit mit Oenanthylsäure in Berührung bleibt, die Verbindung krystallisirt dann in schönen grünen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Oenanthylsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3$. Das Salz fällt aus önanthylsaurem Ammoniak bei Zusatz von salpetersauerm Silberoxyd in weissen Flocken nieder, die sich am Licht bräunen. *Fe.*

Oenanthylwasserstoff [I.] nach Bussy, syn. mit Oenanthal, aber verschieden von dem

Oenanthylwasserstoff [II.] von Tilley, einem Zersetzungsproduct des Oenanthals durch Einwirkung von Kalihydrat (s. Oenanthal Zersetzungsproducte). *Fe.*

Oenol von Berzelius, syn. mit Mesitylen und Mesitylol.

Oenometer, Weinwage, ein Aräometer zur Bestimmung des im Wein enthaltenen Alkohols. Ein gewöhnliches Alkoholometer giebt den Alkoholgehalt des Weins begreiflich zu niedrig an, da der Wein Salze, extractive Substanzen, Zucker u. dergl. enthält, die das specif. Gewicht desselben wieder erhöhen. Um aus dem specifischen Gewicht des Weins seinen Alkoholgehalt zu finden, wird ähnlich verfahren wie bei Untersuchung des Biers (s. Bd. I, S. 791), es müssen zwei Bestimmungen gemacht

werden; das erste Mal wird das specif. Gewicht des unveränderten Weins bestimmt, das zweite Mal wird der Wein gekocht, um allen Weingeist zu verjagen, worauf die Flüssigkeit durch Zusatz von destillirtem Wasser auf ihr ursprüngliches Gewicht gebracht, und darauf das specifische Gewicht bestimmt wird. Die Differenz zwischen dem specif. Gewicht des ungekochten und des gekochten Weins giebt an, wie viel der Wein, wenn er keine Salze u. s. w. enthielte, leichter seyn würde als Wasser, dieses = 1,000. Aus diesem berechneten specif. Gewicht ergibt sich mit Hülfe der Tabelle über das specifische Gewicht von wässerigem Weingeist, die Stärke des Weins. Sey das specif. Gewicht des gekochten Weins z. B. 1,020, das des ungekochten Weins = 1,002, so ergibt sich, dass der wässerige Alkohol ohne Salze ein specif. Gewicht von 1,000 — 0,018 d. i. 0,982 haben würde, dies entspricht einem Gehalt von 12,5 Proc. Weingeist nach Tralles. Fabaric hat nun ein Alkoholometer mit doppelter Scala, und ein dazu gehöriges Thermometer mit doppelter Scala eingerichtet, so dass nach Bestimmung der Dichtigkeit und der Temperatur des gekochten und des ungekochten Weins mit Hülfe der beigegebenen Tabellen schnell der Gehalt an Weingeist gefunden wird. Fe.

Oenyl u. Verbindungen s. Mesityl u. Verbindungen.

Oerstedt, ein von Forchhammer nach dem berühmten dänischen Naturforscher Oersted benanntes Mineral, welches bisher nur zu Arendal in Norwegen gefunden wurde. Forchhammer fand dasselbe zusammengesetzt aus 68,97 Titansäure und Zirkonerde, 19,71 Kieselerde, 2,05 Talkerde, 2,61 Kalkerde, 1,14 Eisenoxydul und 5,53 Wasser. Da das Gewichtsverhältniss zwischen Titansäure und Zirkonerde, wegen mangelnder analytischer Methode, nicht bestimmt werden konnte, so lässt sich aus dieser Zusammensetzung keine chemische Formel für den Oerstedt ableiten. Fasst man die Bestandtheile zusammen, welche das Mineral aufser Titansäure und Zirkonerde enthält, so geben diese das Sauerstoff-Verhältniss $\text{SiO}_3 : \text{RO} : \text{HO} = 10,23 : 1,82 : 4,92$, welches der einfachen Proportion $6 : 1 : 3$ ($= 10,23 : 1,71 : 5,12$) nahe kommt, und der Formel $\text{RO} \cdot 2 \text{SiO}_3 + 3 \text{HO}$ entspricht ¹⁾, die man auch — wenn man das vorhandene Wasser als basisches betrachtet — schreiben kann $(\text{RO}) \cdot \text{SiO}_3$. — Der Oerstedt ist besonders durch seine Isomorphie mit dem Zirkon merkwürdig. Beide Mineralien haben, bei so ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung, fast genau dieselbe krystallographische Grundform. Nur tritt dieselbe beim Oerstedt mit einigen abgeleiteten Gestalten (spitzen quadratischen Octaëdern) in Combination, welche bisher an keinem Zirkon gefunden wurden. Auch der Wassergehalt des Minerals, der sich hier nicht leicht als ein später hineingekommener betrachten lässt, ist interessant. Der Oerstedt besitzt einen glasartigen Demantglanz, ist durscheinend, gelbbraun, hat ein specif. Gew. = 3,629 und steht in seiner Härte zwischen Apatit und Orthoklas, durch welche letztere Eigenschaft er sich leicht von dem ihm sonst so ähnlichen Zirkon unterscheiden lässt. Er ist, als grofse Selten-

¹⁾ In Rammeisberg's Handwörterb. Abtheil. 2, S. 22, sowie in mehreren Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie findet man irrtümlich $3 \text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + 9 \text{HO}$ angegeben.

heit, in einigen Arendaler Eisensteingruben (Stulgrube, Näskiilgrube) gefunden worden. Mitunter sind seine Krystalle auf Uralitkrystallen aufgewachsen, von Kalkspath umschlossen und von Sphen begleitet.

Th. S.

Ofenbruch. Bei verschiedenen, in Schächtföhen ausgeführten metallurgischem Schmelzprocessen verflüchtigen sich aus der schmelzenden Masse der Beschickung gewisse Bestandtheile, welche sich in dem oberen kälteren Theile des Ofenschachtes sublimiren, und hier den sogenannten Ofenbruch bilden. Diese sehr alte Benennung bezeichnet diese Sublimations Producte als Massen, welche — damit durch ihren Anwachs der Schmelzgang nicht gestört oder endlich gänzlich gehemmt werde — von Zeit zu Zeit aus dem Ofen gebrochen werden müssen. Bei den Kupfer-, Silber- und Blei-Hüttenprocessen tritt besonders ein der Zinkblende analog zusammengesetztes Schwefelzink als Ofenbruch auf. Auch einfach-Schwefelblei (von der Zusammensetzung des Bleiglanzes) sublimirt sich mitunter auf diese Weise. In Eisenhohöfen, welche mit zinkhaltigen Eisenerzen betrieben werden, setzt sich einige Fufs unter der Gicht ein Sublimat von mehr oder weniger unreinem Zinkoxyd ab, der sogenannte Gichtschwamm. Nicht selten wird aber auch die Benennung Ofenbruch auf alle diejenigen metallischen oder metallhaltigen Massen ausgedehnt, welche nach dem Ende einer Schmelz-Campagne (Ofen-Betriebszeit) aus dem Inneren des Ofens entfernt werden müssen, um den Schacht wieder in brauchbaren Zustand zu versetzen.

Th. S.

Offa Helmontii heifst der durch Alkohol in einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Ammoniak entstehende Niederschlag. Er besteht aus zweifach kohlensaurem Ammoniak in sehr feinen Krystallen.

Helmont stellte dies nicht mehr gebräuchliche Präparat auf umständliche Weise aus Urin dar.

Wp.

Oisanit. Ein älterer Name für den Anatas (s. d.), von einem der ausgezeichnetsten Fundorte dieses Minerals, Oisans in der Dauphinée, abgeleitet.

Th. S.

Okenit, ein von v. Kobell nach dem Naturforscher Oken benanntes zeolithartiges Mineral, welches auch unter dem Namen Dysklasit (Connel) bekannt ist. Die chemische Zusammensetzung desselben ist nach den Analysen von v. Kobell, Würth und Connel

	1.	2.	3.
Kieselerde	55,64 . .	54,88 . .	57,69
Kalkerde	26,59 . .	26,15 . .	26,83
Kali	Spur . .	— . .	0,23
Natron	— . .	1,02 . .	0,44
Wasser	17,00 . .	17,94 . .	14,71
Thonerde	{ 0,53 . .	{ 0,46 . .	—
Eisenoxyd	{ . .	{ — . .	0,32
Manganoxyd	— . .	— . .	0,22

99,76

100,45

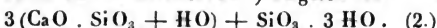
100,44

(1.) Okenit von der Disco-Insel an der Grönländischen Küste. (2.) O. angeblich aus Island. (3.) Dysklasit von den Faröe-Inseln. Zuzolge dieser Analysen ist das dem Okenit zukommende Sauerstoff-Verhältniss $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{HO} = 4 : 1 : 2$, entsprechend einer Atomen-Propor-

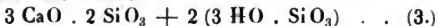
tion = 4 : 3 : 6 und einer procentalen Zusammensetzung von 56,99 Kieselerde, 26,35 Kalkerde und 16,66 Wasser. Hieraus hat man die Formel



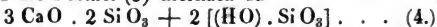
abgeleitet. Da dieselbe ein ganz ungewöhnliches (Vierdrittel-) Silicat enthält, so wurde sie von Berzelius ¹⁾ umgesetzt in



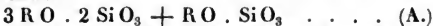
Mit Recht hat G. Rose auch diese Formel für nicht wahrscheinlich gehalten und in seinem krystallo-chemischen Mineralsystem (S. 37, Nro. 58) dafür die Formel



aufgestellt. Alle drei Formeln sind hinsichtlich des ihnen zu Grunde liegenden Atom Verhältnisses identisch. In der zweiten und dritten derselben wird ein aus 1 At. SiO_3 und 3 At. HO bestehendes Kieselerde-Hydrat angenommen. Eine solche Verbindung entspricht vollkommen den Begriff des polymeren Isomorphismus. Es treten darin 3 At. basisches Wasser (s. d.) als 1 At. einer Basis (HO) auf; und folglich wird die Formel (3) hiernach zu



Mithin ist der Okenit zusammengesetzt aus 1 At. eines Zweidrittel-Silicates von (HO). Es erinnert dieses Verhältniss unverkennbar an die Amphibol-Formel:



Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Formeln besteht nur darin, dass das zweite Glied der Formel (4.) mit 2 multiplicirt, das der Formel (A.) dagegen einfach ist. Da es nicht wenige Beispiele giebt, (man sehe z. B. Skapolith, Turmalin), welche in einem derartigen Falle eine Isomorphie oder wenigstens ähnliche Krystallform darthun, so fragt es sich, wie sich die Krystallform des Okenit zur Amphibol-Form (monoklinoëdrische Säule von $124\frac{1}{2}^\circ$, oder eigentlich bei den verschiedenen Species zwischen 120° und 125° variirend ²⁾) verhält? Nach Breithaupt krystallisirt der Okenit in rhombischen Säulen von $122^\circ 19'$. Da derselbe aber bisher nur in nadelförmigen Krystallen angetroffen worden ist, so mögte es schwer zu bestimmen seyn, ob diese Säulen den rhombischen oder dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. — Findet sich gewöhnlich in derben Massen von dünnstänglicher bis faseriger Textur; gelblich bis blaulichweiss, perlmutterglänzend, durchsichtig bis kantendurchscheinend. Specif. Gew. = 2,28 — 2,36. Wie alle Zeolithe wird er leicht durch Salzsäure aufgeschlossen. — Kommt an den oben angeführten Fundorten im Mandelstein vor.

Th. S.

Olanin s. Thieröl.

Oleen, Caprylen, von Fremy¹⁾ entdeckt, entsteht mit dem Elaïn bei der Destillation von Hydro- und Metaoleinsäure und wird wie jenes gereinigt. (Vergl. Bd. II, S. 801.) Formel: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

Es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von durchdringendem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser, darin wenig löslich, leicht

¹⁾ Jahresbericht IX, S. 187.

²⁾ Breithaupt's Handbuch d. Mineralogie Bd. 3, S. 536.

löslich in Weingeist und Aether, siedet bei 55° ; das specif. Gewicht des Gases ist 2,875 — 3,02.

Das Olein ist indifferent gegen Schwefelsäurehydrat, verbindet sich direct mit Chlor und Brom; Cahours ¹⁾ erhielt eine Verbindung von $C_{12}H_{12}Br_2$. Ml.

Olein, ölsaures Lipyloxyd, oleinsaures Glycerin, gehört zu den verbreitetsten Fetten, kommt neben Stearin und Margarin und anderen Lipyloxydverbindungen in thierischen und pflanzlichen Fetten vor, weniger in dem harten Talg der Ruminantia, in größerer Menge im Fett der Vögel, und überwiegt die anderen Fette in den nicht trocknenden Oelen. Im reinsten Zustand, als $C_3H_2O \cdot C_{36}H_{33}O_3$, ist es noch nicht bekannt; um es möglichst rein zu erhalten, wendet man folgende Methoden an:

1) Man verdunstet die ätherische Lösung eines fetten Oeles, aus welcher Margarin auskrystallisirt ist, und zieht aus dem Rückstand das Olein mit kaltem Weingeist.

2) Man setzt die weingeistige Lösung eines Fettes bedeutenden Kältegraden aus, verdampft die abgessene Lösung und verfährt wie vorhin.

3) Man verseift Olivenöl bei gelinder Wärme durch ein fixes Alkali zur Hälfte und zieht die Emulsion mit verdünntem Weingeist in der Wärme aus. Das Alkali wirkt hauptsächlich und zuerst auf das Margarin; das Olein bleibt größtens Theils unverändert und wird alsdann von dem Weingeist nur wenig aufgelöst (Péclet, Kerwyck).

Abgesehen davon, dass nach diesen Methoden eine scharfe Trennung von dem festen Lipyloxydverbindungen, noch weniger von etwa beigemengten Verbindungen der flüchtigen fetten Säuren nicht möglich ist, besitzen wir durchaus kein Mittel, das reine ölsäure Lipyloxyd von seinen Oxydations-Producten, die sich, nach Gottlieb's Versuchen, schon im thierischen und menschlichen Organismus zu bilden scheinen, zu befreien.

Das Olein, wie es bis jetzt bekannt ist, zeigt sich als farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit von 0,90 — 0,92 specif. Gewicht, erstarrt erst bei bedeutenden Kältegraden, ist unlöslich in Wasser, wenig in verdünntem Weingeist, leicht in absolutem und in Aether, vermag selbst große Mengen Stearin und Margarin zu lösen. Durch Erhitzen wird das Olein zerlegt, indem sich außer Acrolein die bei der Oelsäure angegebenen Producte bilden; vgl. Bd. IV, Kohlenwasserstoffe. — Durch Alkalien und andere starke Basen entstehen unter Wasseraufnahme Glycerin und ölsäure Salze. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf und bildet Oleinschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure. — An der Luft nimmt es, besonders in erwärmtem Zustande, Sauerstoff auf, wird dickflüssig und ranzig, ohne zu einem Firniss einzutrocknen. — Durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel wird es zersetzt und die in ihm enthaltene Oelsäure erleidet die bekannten Veränderungen. — Chlor, Brom und Jod werden in großer Menge aufgenommen — die Producte sind nicht untersucht. — Durch Destillation mit Schwefel entstehen, nach Anderson, die bei der Oelsäure erwähnten Producte ohne Bildung von Acrolein. — Durch salpetrige oder Untersalpetersäure geht das Olein in Elaidin über. (Vergl. auch Bd. III., S. 94 ff.). Ml.

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie LI, S. 252.

Oleinschwefelsäure nennt Fremy die neben der Margarinschwefelsäure aus Mandelöl und Schwefelsäure gebildete Verbindung von Oelsäure und Schwefelsäure; über ihre Darstellung und das Verhalten zu Lösungsmitteln und Basen vergl. Bd. V. Margarin, Verwandlung durch concentrirte Schwefelsäure. In kalter wässriger Lösung zersetzt sie sich später als die Margarinschwefelsäure, und es scheidet sich ein Oel auf der wässrigen, schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit aus; Fremy bezeichnet dasselbe als Metoleinsäure. Wenn sie durch starkes Abkühlen und Abpressen von den ausgeschiedenen metamargarinsäuren Krystallen, endlich durch Behandlung mit kochendem Alkohol weiter gereinigt worden, stellt sie eine unter 0° noch flüssige, in Wasser nicht, in Weingeist wenig, in Aether leicht lösliche, ölarartige Masse dar, welche bei der trockenen Destillation als Zersetzungsproducte Elaen, vergl. Bd. III, und Oleen giebt.

Hinsichtlich der Zusammensetzung bemerkt Fremy, dass sie 2 Aeq. Wasser mehr enthält als die gewöhnliche Oelsäure, von denen 1 Aeq. durch Basen vertreten wird. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sie sich direct.

Wird die wässrige Lösung der Oleinschwefelsäure gekocht, so bildet sich Hydroleinsäure (vergl. dies. Bd. III.) Ml.

Oleinsäure syn. mit Oelsäure.

Oleon nennt Bussy ¹⁾ die Flüssigkeit, welche man aus ölsaurem Kalk bei der trockenen Destillation erhält: ein neutraler, unverseifbarer Körper, der nicht analysirt ist und jedenfalls neben dem wahren, dem Margaron entsprechenden Oleon, wenn es ein solches giebt, andere Verbindungen enthält. Ml.

Oleophosphorsäure ist, nach Fremy ²⁾, ein Bestandtheil des Gehirnfettes. Die nach der Bd. II, Artikel Cerebrinsäure, angegebenen Methode erhaltene ätherische Lösung der Säure wird verdunstet, der Rückstand, um den letzten Theil Natron zu entfernen, mit verdünnter Säure behandelt und in kochendem Weingeist aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich Oleophosphorsäure aus, während Olein gelöst bleibt, durch Wiederholung der Operation wird sie reiner gewonnen, aber es ist schwierig, sie ganz frei von Cholesterin und Cerebrinsäure zu erlangen.

Fremy beschreibt sie als eine klebrige, gelbliche Masse, welche erhitzt mit Flamme verbrennt, unter Hinterlassung einer durch Phosphorsäure sauer reagirenden Kohle, welche ferner in Wasser nur etwas aufquillt, auch in kaltem Weingeist unlöslich ist, sich dagegen leicht in Aether und kochendem Alkohol löst, welche endlich mit Alkalien sogleich lösliche Seifen, mit den übrigen Basen unlösliche Verbindungen bildet.

Sie verhält sich wie eine mit Olein leicht gepaarte Phosphorsäure; die Zersetzung erfolgt schon durch Kochen mit Weingeist und Wasser; letzteres wird im Sieden sauer, und der ungelösten Menge kann durch Weingeist Olein entzogen werden. Säuren führen die Zersetzung weiter und kochende Kalilauge im Ueberschuss erzeugt unter Abscheidung

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharmac. IX, S. 263.

²⁾ Annal. de Chem. et de Phys. [3] II, pag. 463.

von Glycerin, ölsaures und phosphorsaures Salz, eine schnelle Zerlegung erfolgt ferner durch faulende Thierstoffe.

Nach obiger Darstellung konnten aus der Oleophosphorsäure durch Salpetersäure 1,9 — 2 Proc. Phosphor = 4,5 Proc. Phosphorsäure gewonnen werden. Das aus ihr abgeschiedene Olein gab bei der organischen Analyse dieselben Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente als das gewöhnliche Olein aus Menschenfett. Eine künstliche Bildung aus Olein und Phosphorsäure glückt nicht. *MI.*

Oleum jecoris Aselli i. e. Leberthran.

Oleylsäure syn. mit Oelsäure.

Olibanumöl, wird aus dem Olibanum durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach Stenhouse¹⁾ welcher 4 Proc. des Harzes an Oel erhielt, ist es farblos, riecht ähnlich dem Terpentinöl, aber angenehmer, besitzt bei 24° das specif. Gew. von 0,866; siedet bei 162°, wird wenig von wasserhaltendem Weingeist, in allen Verhältnissen von Aether und absolutem Alkohol gelöst; Kalihydrat verwandelt es beim Erhitzen in ein braunes Harz; Salpetersäure färbt es in der Kälte braungelb und verharzt es beim Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyd.

Im Mittel dreier Analysen fand Stenhouse die Zusammensetzung des Oeles 83,83 zu Proc. Kohlenstoff, 11,27 Proc. Wasserstoff und 4,90 Proc. Sauerstoff, entsprechend der Formel. $7 C_{10}H_8 + 3 O$ (nach den älteren Atomgewichten berechnete Stenhouse aus seinen Analysen die Formel: $C_{35}H_{28}O$ mit 85,61 Proc. Kohlenstoff, 11,18 Proc. Wasserstoff und 3,21 Proc. Sauerstoff). *MI.*

Olidinsäure s. Oelsäure.

Oligoklas (von *ὀλίγος*, wenig, und *κλάειν*, spalten, weil sich dieses Mineral nur nach einer Richtung vollkommen, nach zwei anderen unvollkommen spalten läßt) ist eine Feldspathart (s. Feldspath), welche zuerst von Berzelius chemisch untersucht und von diesem mit dem, jetzt nur noch wenig gebräuchlichen Namen *Natronspodumen* belegt wurde. Folgende Analysen zeigen die nähere chemische Zusammensetzung dieses Feldspaths.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Kieselerde	63,70	61,55	62,6	63,51	62,87	61,30
Thonerde	23,95	23,80	24,6	23,09	22,91	23,77
Eisenoxyd	0,50	—	0,1	—	1,89	0,36
Kalkerde	2,05	3,18	3,0	2,44	3,61	4,78
Talkerde	0,65	0,80	0,2	0,77	Spur	—
Natron	8,11	9,67	8,9	9,37	8,16	8,50
Kali	1,20	0,38	—	2,19	1,39	1,29
	100,16	99,38	99,4	101,37	100,83	100,00

(1) Oligoklas von Danvikstull, nach Berzelius; (2) O. von Ytterby, n. Demselben; (3) O. aus dem Arriège-Departement, n. Laurent; (4) krystallisirter O. von Arendal, n. Hagen; (5) Tselbe, nach Scheerer; (6) Sonnenstein (Aventurin-Feldspath) von Tvedestrand, n. Demselben. Die von Berzelius für den Oligoklas auf-

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, S. 306.

gestellte Formel: $\text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$, entspricht einer Zusammensetzung von:

Kieselerde	62,64
Thonerde	23,23
Natron	14,13
	<hr/> 100,00

Der Sonnenstein (6) ist ein durchsichtiger Oligoklas mit eingesprengten, mikroskopisch kleinen Eisenglanzkrystallen (hexagonalen Tafeln) von solcher Dünnhheit und Anzahl, daß die ganze Masse des Feldspathes dadurch roth gefärbt erscheint und das bekannte flimmernde Farbenspiel hervorbringt. Man benutzt denselben als Schmuckstein.

In neuester Zeit hat es sich herausgestellt¹⁾, daß mehrere Mineralien für Oligoklas gehalten worden sind, welche durch ihre chemische Zusammensetzung diesem Minerale zwar zur Seite stehen, gleichwohl aber als besondere Species betrachtet werden müssen. Es sind dies namentlich folgende.

Der Loxoklas, von Hammond in New - York, wurde von Breithaupt als ein orthoklastischer gelblichgrauer bis weislicher Feldspath mit einem specif. Gew. = 2,61 — 2,62 erkannt, und von Plattner²⁾ zusammengesetzt gefunden aus:

	(7)
Kieselerde	63,50
Thonerde	20,29
Eisenoxyd	0,67
Kalkerde	3,22
Talkerde	Spur
Natron	8,76
Kali	3,03
Fluorkiesel	1,23
Wasser	
	<hr/> 100,70

Dies entspricht einem Sauerstoff-Verhältnisse von:

$$\text{SiO}_3 \quad \text{R}_2\text{O}_3 \quad \text{RO} \\ 32,97 : 9,68 : 3,25,$$

welches nicht zur Sauerstoff-Proportion des Oligoklases = 9 : 3 : 1, sondern zur Proportion 10 : 3 : 1 führt. Nach letzterer müßten die gefundenen Sauerstoffmengen nämlich betragen:

$$32,97 : 9,90 : 3,30,$$

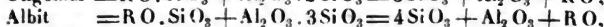
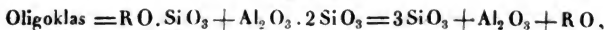
während die Proportion 9 : 3 : 1 erfordern würde:

$$32,97 : 10,99 : 3,66.$$

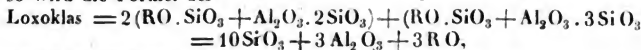
Der Loxoklas ist folglich eine Feldspathspecies, welche aus 10 Atomen SiO_3 , 3 Atomen Al_2O_3 und 3 Atomen RO besteht, und daher betrachtet werden kann, als zusammengesetzt aus 2 At. Oligoklas und 1 At. Albit. Setzt man nämlich

¹⁾ Th. Scheerer, über Pseudomorphosen nebst Beiträgen u. s. w., in Annal. der Physik, Bd. 89, S. 1.

²⁾ Annal. der Physik, Bd. 67, S. 419.



so wird die Formel des



und die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung:

Kieselerde	64,79
Thonerde	21,89
Natron	13,32

100,00

Von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie der Loxoklas, und daher vielleicht identisch mit diesem, sind folgende beiden Feldspäthe.

	(8)	(9)
Kieselerde	64,25	64,30
Thonerde	22,24	22,34
Eisenoxyd	0,54	—
Kalkerde	2,57	4,12
Talkerde	1,14	—
Natron	7,98	9,01
Kali	1,06	—
	99,78	99,77

(8) Grünlichweisser Feldspath aus einem Granit, welcher Gänge im Serpentin bildet, von Schaitansk am Ural, nach Bodemann; (9) Feldspath aus einem Granitgeschiebe der Flensburger Gegend, von 2,65 specif. Gew., nach Wolff.

Der Oligoklas-Albit von Snarum in Norwegen¹⁾ ist ein Feldspath von 2,59 specif. Gew. und folgender Zusammensetzung:

	(10)
Kieselerde	66,83
Thonerde	19,90
Eisenoxyd	0,39
Manganoxyd	0,20
Kalkerde	1,56
Talkerde	0,39
Natron	10,13
Wasser	0,25
	99,65

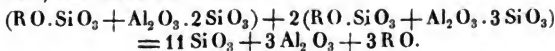
Hieraus sich ergebendes Sauerstoff-Verhältniss:

$$\text{Si O}_3 \quad \text{Al}_2 \text{O}_3 \quad \text{R O} \\ = 34,70 : 9,47 : 3,20.$$

Nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechnetes Sauerstoff-Verhältniss:

$$= 34,70 : 9,45 : 3,15.$$

Der Oligoklas-Albit besteht also aus 11 At. Si O_3 , 3 At. $\text{Al}_2 \text{O}_3$ und 3 At. R O , was sich ausdrücken läßt durch 1 At. Oligoklas + 2 At. Albit, also durch die Formel:



¹⁾ Th. Scheerer in Annal. der Physik, Bd. 89, S. 16.

Eine gleiche Zusammensetzung hat ein von Redtenbacher¹⁾ analysirtes albitähnliches Mineral aus Pennsylvanien, welches im Mittel aus drei Analysen das Sauerstoff-Verhältniss

$$34,89 : 9,17 : 3,33$$

giebt. Auch scheint der glase Feldspath von Dransfeld bei Göttingen, nach Schnedermann²⁾, eine ähnliche chemische Constitution zu besitzen. Die Sauerstoff-Proportion desselben

$$33,70 : 10,03 : 3,07$$

weicht jedoch in ihrem der Thonerde entsprechenden Gliede um etwa $\frac{3}{4}$ Proc. von der nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechneten Sauerstoffmenge ab. — Der Oligoklas-Albit von Snarum ist dadurch merkwürdig, dass er als Paramorphose (s. d.) in der Form des Skapolith (s. d.) auftritt.

Als Oligoklas-Orthoklas müssen wir einen von Delesse³⁾ analysirten orthoklastischen Feldspath aus dem Syenit der Vogesen bezeichnen, welcher ein specif. Gew. von 2,55 hat und besteht aus:

	(11)
Kieselerde	64,26
Thonerde	19,27
Eisenoxyd	0,50
Kalkerde	0,70
Talkerde	0,77
Natron	2,88
Kali	10,58
Glühverlust	0,40
	<hr/> 99,36

Durch die Analyse gefundenes Sauerstoff-Verhältniss :

$$\begin{array}{c} \text{SiO}_3 \quad \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{RO} \\ = 33,38 : 9,15 : 3,01. \end{array}$$

Nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechnetes Sauerstoff-Verhältniss:

$$= 33,38 : 9,11 : 3,04.$$

Der Oligoklas-Orthoklas lässt sich also aus 1 At. Oligoklas und 2 At. Orthoklas zusammengesetzt betrachten. —

Unter dem Namen eines Oligoklases ist neuerlich ein Feldspath aus dem Kinzigthale von J. Moser⁴⁾ analysirt worden. Seine Zusammensetzung:

	(12)
Kieselerde	58,20
Thonerde	23,47
Kalkerde	6,80
Talkerde	0,50
Natron	7,95
Kali	2,85
	<hr/> 99,77

¹⁾ Annal. der Physik, Bd. 52, S. 408.

²⁾ Stud. d. Gott. Ver. Bd. 5, Hft. 1. — Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. I, S. 55.

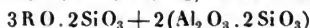
³⁾ Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. IV, S. 216.

⁴⁾ Annal. der Chemie, Bd. 85, Hft. 1, S. 97.

entspricht einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$30,0 : 10,9 : 4,5$$

annähernd $= 30 : 10 : 5 = 6 : 2 : 1$, woraus sich die Formel



bilden läßt. Dies ist dieselbe Formel, welche nach Hermann¹⁾ einem von Breithaupt unterschiedenen feldspathartigen Mineral von Arendal, dem Hypoklerit, zukommt. Dieser Feldspath ist, wie der Oligoklas, triklinödrisch, und sein specif. Gew. $= 2,66$. Seine Zusammensetzung fand Hermann:

	(13)
Kieselerde	56,43
Thonerde	21,70
Eisenoxyd	0,75
Manganoxydul	0,39
Cer- und Lanthanoxyd	2,00
Kalkerde	4,83
Talkerde	3,39
Natron	5,79
Kali	2,65
Glühverlust	1,87
	<hr/> 99,80

Sauerstoff-Verhältniss:

$$\begin{array}{ccc} \text{SiO}_3 & \text{Al}_2\text{O}_3 & \text{RO} \\ = 29,27 & : 10,35 & : 4,96 \end{array}$$

Wenn das Auftreten von Cer- und Lanthanoxyd in diesem Feldspath von keiner Beimengung eines orthitartigen Minerals herrührt, so wäre es das erste Beispiel dieser Art. —

Das Geschlecht der Feldspäthe oder Felsite, welches früher eine in ihren Umrissen so scharf gezeichnete Gruppe bildete, hat sich in neuerer Zeit immer mehr und mehr verzweigt und dadurch theilweise von der Schärfe jener Umrisse eingebüßt. Durch den Loxoklas, Oligoklas-Albit, Oligoklas-Orthoklas, Hypoklerit u. a. hat dasselbe einen neuen Zuwachs erhalten, wodurch sich der Stammbaum der gesammten Felsite gegenwärtig etwa folgendermaassen gestaltet.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. Bd. 46, S. 396.

Erste Gruppe.

Name der Species.	Formel ¹⁾ .	Atom-Verh. R : H : Si	Bestandtheile von R ²⁾ H in Proc.	Specif. Gew.	Krystall- Form ³⁾ .
Anorthit	$\bar{R}^a\bar{Si} + 3\bar{H}\bar{Si}$	3 : 3 : 4	Ca — Mg, K, Na	2,76	plagiokl.
Diploït (Latrobit)	—	—	Ca, K — Mn, Mg, (H). (2 Proc.)	2,7—2,8	—
Indianit(?)	—	—	Ca — Na. (H). (1 Proc.)	2,67	—
Amphodelit }	$\bar{R}^a\bar{Si} + 2\bar{H}\bar{Si}$	3 : 3 : $4\frac{1}{2}$	Ca, Mg — Fe, (H). ($1\frac{1}{2}$ Proc.)	2,76	—
Polyargit (a) ⁴⁾	—	(= 2 : 2 : 3)	K, Ca, (H) — Mg, Fe. ($5\frac{1}{2}$ Proc.)	2,75	—
Roselan	—	—	K. (H), Ca — Mg, Fe, Mn. ($6\frac{1}{2}$ Proc.)	2,72	— (?)
Thjorsauit (Anorthit v. Selfjall)	$\bar{R}^a\bar{Si}^a + 3\bar{H}\bar{Si}$	3 : 3 : 5	Ca — Na, Mg, K.	2,69	— (?)
Barsowit	—	—	Ca — Mg.	2,74—2,75	— (?)
Bytownit	—	—	Ca, Na — Mg, (H). (2 Proc.)	2,80	— (?)
Felsit v. Siebenlehn (b)	—	—	Ca, Na — (H). ($1\frac{1}{2}$ Proc.)	2,70	— (?)
Vosgite (c)	—	—	Ca, Na, K — Mg, (H). ($3\frac{1}{2}$ Proc.)	2,77	—

¹⁾ Der Räumersparung und leichteren Uebersicht wegen sind hier die mineralogischen Formeln angeführt.

²⁾ Die Hauptbestandtheile von R befinden sich vor, die in geringerer Menge vorhandenen Bestandtheile hinter dem trennenden Striche. In der Klammer ist der procentische Wassergehalt der betreffenden Felsite angegeben.

³⁾ Plagiokl. (plagioklastisch) ist = triklinodisch, in einigen Fällen vielleicht diklinodisch; orthokl. = monoklinodisch.

⁴⁾ Die eingeklammerten Buchstaben beziehen sich auf die der tabellarischen Uebersicht angehängten Anmerkungen.

Labrador	$\text{R}\ddot{\text{Si}} + \text{R}\ddot{\text{Si}}$	3 : 3 : 6	$\text{Ca, Na} - \text{K}$ $\text{Ca, Fe} - (\text{H})$ ($\frac{1}{2}\%$ Proc.)	2,68—2,74 2,67	plagiokl. —(?)
Silicit (?)	—	—	—	—	—
Labrador v. Belfahy, Morea, Bolzen und Tyveholm (d)	—	—	$\text{Ca, Na, K} - \text{Fe, Mn, (H)}$ ($\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}\%$ Proc.)	2,72—2,88	—
Rhyakolith (e)	—	—	$\text{Na, K} - \text{Ca, Mg, Fe}$	2,68	orthokl.
Albitähnliches Mineral v. Pissioje, Columbien (f)	$\text{R}\ddot{\text{Si}} + 3\text{H}\ddot{\text{Si}}$	3 : 3 : 7	$\text{Ca, Na} - \text{K, Fe}$	2,64	plagiokl.
Labradorähn. Mineral v. Baum- garten, Schlesien (g)	$2\text{R}\ddot{\text{Si}} + \text{H}\ddot{\text{Si}}$	$3 : 3 : 7\frac{1}{2}$ (= 2 : 2 : 5)	$\text{Na, Ca} - \text{Mg}$?	—
Andesin	$\text{R}\ddot{\text{Si}} + 3\text{H}\ddot{\text{Si}}$	3 : 3 : 8	$\text{Na, Ca} - \text{K, Mg}$	2,67	—
Andesin a. d. Vogesen (h)	—	—	$\text{Na, Ca} - \text{K, Mg, (H)}$ ($1\frac{1}{4}\%$ Proc.)	2,65—2,68	—
Saccharit	—	—	$\text{Na, Ca} - \text{K, Mg, (H)}$ ($2\frac{1}{4}\%$ Proc.)	2,67	—
Oligoklas	$\text{R}\ddot{\text{Si}} + \text{H}\ddot{\text{Si}}$	3 : 3 : 9	$\text{Na, Ca} - \text{K, Mg}$	2,64—2,68	—
Kalkoligoklas (Hafnefjordit) v. Sala und Island (i)	—	—	$\text{Ca, Na} - \text{K, Mg}$	2,69—2,73	—
Loxoklas (k)	$2(\text{R}\ddot{\text{Si}} + \text{H}\ddot{\text{Si}})$ + $(\text{R}\ddot{\text{Si}} + \text{H}\ddot{\text{Si}})$	3 : 3 : 10	$\text{Na, Ca, K} - \text{Mg}$	2,61	orthokl.
Feldspath v. Schaitansk (l)	—	—	$\text{Na, Ca} - \text{Mg, K}$?	—(?)
Feldspath v. Flensburg (m)	—	—	Na, Ca	2,65	—(?)

Name der Species.	Formel.	Atom-Verh. R : R̄ : Si	Bestandtheile von R. H in Proc.	Specif. Gew.	Krystall- Form.
Oligoklas-Albit (n) . . .	$(\bar{R} \bar{Si} + \bar{R} \bar{Si}^2)$ + 2 ($\bar{R} \bar{Si} + \bar{R} \bar{Si}^2$)	3 : 3 : 11	Na — Ca Mg.	2,59	plagiokl. (?)
Albitähn. Feldspath v. Pennsylvanien	—	—	Na — K, Ca.	?	— (?)
Glasiger Feldspath v. Dransfeld (?)	—	—	Na — K.	?	— (?)
Albit v. Lancaster - County und Unionville (o)	—	—	Na — Ca, Mg.	2,62	—
Oligoklas-Orthoklas (p)	—	—	K — Na, Ca, Mg.	2,55	orthokl.
Albit	$\bar{R} \bar{Si} + \bar{R} \bar{Si}^2$	3 : 3 : 12	Na — K, Ca, Mg.	2,62	plagiokl.
Albit-Orthoklas v. Gotthard und Fredriksvärn	—	—	Na, K.	?	— (?)
Orthoklas	—	—	K — Na, Ca.	2,55	orthokl.
Baulit (q)	$\bar{R} \bar{Si}^2 + \bar{R} \bar{Si}^3$	3 : 3 : 24	K, Na — Ca, Mg.	2,62	—

Zweite Gruppe.

Linseit } Lepolith } (r)	$R^3\bar{Si} + 2\bar{H}\bar{Si}$	3 : 2 : 3	Mg, K, Na, Fe, (H). (7 Proc.)	2,80	plagiokl.
	—	—	Ca, Mg, Fe — Na, (H). (1½ Proc.)	2,76	—
Porzellanspath	$R^3\bar{Si}^2 + 2\bar{H}\bar{Si}$	3 : 2 : 4	Ca, Na — K, (M). (1¼ Proc.)	2,68	— (?)
Couzeranit	$3R\bar{Si} + 2\bar{H}\bar{Si}$	3 : 2 : 5	Ca, K, Na — Mg.	2,69	orthokl.
Hyposklerit	$R^3\bar{Si}^2 + 2\bar{H}\bar{Si}^2$	3 : 2 : 6	Na, Ca, Mg, K — Ca, (H). (1¼ Proc.)	2,66	plagiokl.
Oligoklas a. d. Kinzigthal (s)	—	—	Na, Ca, K — Mg.	?	—
Labrador v. Corsica (t)	$R^3\bar{Si}^2 + 4\bar{H}\bar{Si}$	3 : 4 : 6	Ca, Na — K, Mg, (H). (½ Proc.)	2,74	orthokl.
Labrador v. Vesuv (u)	—	—	Ca, Na, K, Mg.	— (?)	— (?)

- (a) In Bezug auf die chemische Constitution dieser drei verwandten Mineralien ergeben die betreffenden Analysen Folgendes.

	Sauerstoff-Verhältnifs.	Wassergehalt.
	$\ddot{\text{Si}}$	$\ddot{\text{R}}$ ($\ddot{\text{R}}$)
Amphodelit	= 23,77	: 16,55 : 5,68
(n. Nordenskjöld).		1,85 Proc.
Polyargit	= 22,93	: 16,40 : 5,02
(n. Svanberg).		5,92 "
Roselan	= 23,33	: 16,37 : 4,86
(n. Demselben).		6,53 "
Berechnet n. d.		
Verhältnifs $4\frac{1}{2}:3:1$	= 24,00	: 16,00 : 5,33

Es stehen also

Amphodelit. . . Polyargit, Roselan
hinsichtlich eines Gehaltes an basischem Wasser (s. Isomorphismus, polymerer, und Wasser, basisches) in demselben Verhältnisse zu einander wie:

Cordierit . . .	Aspasiolith.	} 1)
Olivin	Serpentin.	
Arfvedsonit . .	Krokydolith, Anthophyllit	
Augit	Diallag.	
Tremolit . . .	Faserig krystallin. Talk v. St. Gotthard.	

Harter Malakolith Weicher Malakolith.

und — nach den betreffenden Daten in der obigen tabellarischen Uebersicht der Feldspäthe — ferner wie:

Thjorsauit . . .	Vosgit.
Labrador . . .	Labrador v. Belfahy u. s. w.
Andesin	Saccharit(?), Andesin a. d. Vogesen.
Lepolith(?) . .	Linseit.

Ferner ist es von Interesse, daß das Formel-Schema des Amphodelit, Polyargit und Roselan mit dem des Nephelin übereinstimmt, woraus zu folgen scheint, daß die Verbindung $\ddot{\text{R}}^2\ddot{\text{Si}} + 2\ddot{\text{R}}\ddot{\text{Si}}$ dimorph ist. Jedoch läßt die verschiedene Beschaffenheit von $\ddot{\text{R}}$ in jenen Feldspäthen und im Nephelin diesen Schluss nicht mit Sicherheit zu.

- (b) Aus Klaproth's Analyse (dessen Beiträge IV, S. 259; Ramelsberg's Handwtrb. S. 381) ergibt sich das Sauerstoff-Verhältnifs des Felsit von Siebenlehn:

$$\begin{array}{ccc} \ddot{\text{Si}} & \ddot{\text{R}} & (\ddot{\text{R}}) \\ 26,48 & : 14,77 & : 4,59 \quad (1,25 \text{ Proc. } \ddot{\text{H}}) \end{array}$$

Berechnet 25,50 : 15,30 : 5,10

- (c) Das Sauerstoff-Verhältnifs des Feldspaths von Ternuay ist nach der Analyse von Delesse:

$$\begin{array}{ccc} \ddot{\text{Si}} & \ddot{\text{R}} & (\ddot{\text{R}}) \\ 25,44 & : 15,00 & : 5,28 \quad (3,15 \text{ Proc. } \ddot{\text{H}}) \end{array}$$

Berechnet 25,00 : 15,00 : 5,00

1) Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus, S. 43—47, 62, 66.

- (d) Die Sauerstoff-Verhältnisse dieser Feldspäthe (Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. IV, S. 125) sind nach Delesse:

	Si	R̄	(R̄)	
Feldsp. v. Belfahy	27,48	13,18	4,51	(2,28 Proc. H̄)
Feldsp. v. Morea	27,64	13,07	4,86	(2,51 " ")
Feldsp. v. Botzen	27,66	13,42	4,55	(0,95 " ")
Feldsp. v. Tyveholm	28,94	12,31	4,30	(0,77 " ")
Berechnet	27,00	13,50	4,50	

Es ist hierbei zu beachten, daß der Feldspath von Tyveholm bei Christiania (aus einem Grünsteinporphyr-Gänge daselbst) niemals ganz rein vorkommt, sondern stets mehr oder weniger mit fremden Gemengtheilen durchwachsen ist, was das Resultat der Analyse unsicher machen dürfte.

- (e) G. Rose (Mineralsystem S. 88) hält es vor der Hand nicht für ausgemacht, daß der Rhyakolith die Formel des Labrador besitzt, da der glasige Feldspath vom Vesuv, welchen er analysirte, vielleicht etwas Nephelin beigemengt enthielt.
- (f) Man sehe Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. I, S. 7.
- (g) Das labradorähnliche Mineral von Baumgarten in Schlesien (Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. I, S. 87; Annalen der Physik, Bd. 52, S. 473) giebt, nach zwei Analysen von Varrentrapp, das Sauerstoff-Verhältniß:

	Si	R̄	R̄
	30,27	11,78	4,40
Berechnet	30,00	12,00	4,00

was einem Atom-Verhältniß von $\bar{R} : \bar{R} : \bar{Si} = 3 : 3 : 7\frac{1}{2}$ sehr nahe kommt.

- (h) Der Andesin hat die Formel — oder vielmehr das Formelschema — des Leucit. Von einer Dimorphie kann jedoch hier wohl nicht die Rede seyn, da \bar{R} bei letzterem Mineral gänzlich aus \bar{K} besteht. — Der Andesin aus den Vogesen enthält, nach Delesse, 0,98—1,27 Proc. H̄. — Das aus Schmidt's Analyse des Saccharit (Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. II, S. 124) sich ergebende Sauerstoff-Verhältniß schwankt zwischen 1 : 3 : 8 und 1 : 3 : 7 $\frac{1}{2}$.
- (i) Svanberg's Analyse des Kalkoligoklases von Sala (Rammelsberg's Handwrtb. Supplem. IV, S. 171) führt zur Sauerstoff-Proportion $\bar{Si} : \bar{R} : \bar{R} = 31,0 : 11,13 : 3,64$; Forchhammer's Analyse des Hafnefjördit (ebendas. Supplem. II, S. 107) zur Proportion 31,83 : 10,89 : 3,25. Vielleicht ist letzteres Mineral wasserhaltig. Die Analyse gab 1,32 Proc. Verlust.
- (k) Unter den oben angeführten Analysen s. d. Analyse (7).
- (l) S. d. Analyse (8).
- (m) S. d. Analyse (9).
- (n) S. d. Analyse (10).
- (o) Nach den Analysen von Brush und Weld (Dana's System of Min. 3. Ed., p. 331).
- (p) S. d. Analyse (11).

(q) S. Rammelsberg's Handwtrb. Supplem. IV, S. 22.

(r) Hermann (ebendas. S. 143) fand das Sauerstoff-Verhältniß des krystallisirten Linseit von Orrijerfvi:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Si} & \text{R} & \text{R} & \text{H} & & & \\ 21,90 & : & 14,93 & : & 5,07 & : & 6,22 \quad (7,00 \text{ Proc. H}) \\ & & & & (\text{R}) & & \\ & & & & = & 21,90 & : & 14,93 & : & 7,14 \end{array}$$

Berechnet n. d.

$$\text{Verh. } 3 : 2 : 1 = 21,90 : 14,60 : 7,30$$

Hieraus ergibt sich die oben für den Linseit aufgestellte Formel.

— Die Sauerstoff-Proportion des Lepolith von Orrijerfvi, ebenfalls nach Hermann's Analyse, ist — unter Annahme, dass das im Mineral enthaltene Eisen als Oxydul, = 3,60 Proc., vorkommt — gleich:

$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{R} & (\text{R}) \\ 22,05 & : & 15,45 & : & 7,05 \quad (1,50 \text{ Proc. H}) \end{array}$$

Berechnet n. d.

$$\text{Verh. } 3 : 2 : 1 = 22,00 : 14,67 : 7,33$$

führt also zu derselben Formel wie Linseit. Man sehe oben die Anmerkung (a).

(s) S. d. Analyse (12).

(t) S. Rammelsberg's Handwtrb. Supplem. IV, S. 127.

(u) Ebendas. Bd. 1, S. 379.

Alle in der vorstehenden Zusammenstellung aufgeführten Mineralien, soweit die Beobachtungen hierüber Auskunft geben, sind durch die bekannte eigenthümliche Krystallform der Feldspäthe — theils monoklinoëdrische, theils tri- und vielleicht auch diklinoëdrische Prismen von annähernd 120° — charakterisirt. Die specifischen Gewichte derselben liegen zwischen den Grenzen 2,55 und 2,80. Eine Unterscheidung der sämtlichen Feldspäthe nach äusseren Charakteren wird durch diese Annäherungen wohl mehr als schwierig; in vielen Fällen ist die chemische Constitution hierzu unumgänglich nöthig. Aus dem Gesichtspunkte der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Feldspäthe in zwei Haupt-Gruppen bringen, nämlich nach den Atomen-Verhältnissen:

$$\text{R} : \text{R} : \text{Si} = 3 : 3 : m \quad \dots \quad \text{erste Gruppe,}$$

$$\text{und } \text{R} : \text{R} : \text{Si} = 3 : 2 : m' \quad \dots \quad \text{zweite Gruppe,}$$

wozu vielleicht noch eine Gruppe $3 : 4 : m''$ kommt, welche aber vor der Hand nur wenig Repräsentanten besitzt. Jede der beiden Haupt-Gruppen giebt einen schlagenden Beweis von der Wahrheit des Gesetzes:

„dafs Substanzen von der stöchiometrischen Form $A + mB$ und $A + nB$ unter gewissen Umständen als isomorphe (homöomorphe) auftreten, wobei m und n stets einfache rationale Zahlen sind.“ (S. Bd. IV dieses Handwörterbuchs, S. 197, unter dem Artikel: Isomorphismus, polymerer).

Zugleich liefern mehrere Feldspäthe, wie oben — Anmerkung (a) — gezeigt wurde, neue Belege für das polymer-isomorphe Auftreten des basischen Wassers.

Endlich ist hier des erst in neuester Zeit ermittelten Factoms zu

gedenken: »dafs die chemische Substanz des Anorthit, Thjorsaut, Labrador, Oligoklas, Oligoklas-Albit und Albit dimorph ist, indem sie, aufser in der Feldspathform, auch in der tetragonalen Form der Skapolithe aufzutreten vermag. (Th. Schëerer in den Annalen der Physik, Bd. 89, S. 1.)

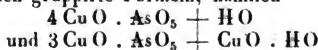
Oligonspath wird von Breithaupt ein manganhaltiger Spatheisenstein genannt, dessen Zusammensetzung der Formel $3(\text{FeO} \cdot \text{CO}_2) + 2(\text{MnO} \cdot \text{CO}_2)$ entspricht. Specif. Gewicht = 3,71 — 3,75. Findet sich zu Ehrenfriedersdorf in Sachsen. Th. S.

Olinsäure syn. mit Oelsäure.

Olivenerz (Olivinit). Ein natürlich vorkommendes wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd, dessen Zusammensetzung von v. Kobell (1), Richardson (2), Hermann (3) und Damour (4) folgendermaafsen bestimmt wurde:

	(1)	(2)	(3)	(4)
Arsensäure . . .	36,71	39,80	33,50	34,87
Phosphorsäure . .	3,36		5,96	3,43
Kupferoxyd . . .	56,43	56,65	56,38	56,86
Wasser . . .	3,50	3,55	4,16	3,72
	100,00	100,00	100,00	98,88

Dies entspricht ziemlich nahe einer Verbindung von 1 At. AsO_5 (theilweise vertreten durch PO_5), 4 At. CuO und 1 At. HO , woraus sich zwei verschiedenen gruppirte Formeln, nämlich



ableiten lassen, von denen wohl die letztere die wahrscheinlichere seyn dürfte. Die hiernach berechnete Zusammensetzung ist, wenn der vierte Theil der Arsensäure durch Phosphorsäure ersetzt angenommen wird,

Arsensäure	31,78
Phosphorsäure . . .	6,57
Kupferoxyd	58,34
Wasser	3,31
	100,00

Der Olivinit besitzt eine rhombische Krystallform. Nicht selten sind die Krystalle längsäulenförmig bis nadelförmig, mitunter zu kugligen und eierförmigen Aggregaten (an Malachit erinnernd) vereinigt. Seiner in der Regel olivengrünen Farbe verdankt das Mineral seinen Namen. Der vorzüglichste Fundort desselben ist die durch das Vorkommen verschiedener anderer Kupfererze ausgezeichnete Kupfergrube Redruth in Cornwall. Auch zu Rheinbreitenbach, Zinnwald und Nischne-Tagilsk ist Olivenerz angetroffen worden. — Der mit dem Olivinit isomorphe (homöomorphe) Libethenit (s. d) ist ein wasserhaltiges phosphorsaures Kupferoxyd, welches nach demselben Formelschema wie der Olivinit zusammengesetzt zu seyn scheint. Th. S.

Olivenkupfer, eine ältere Benennung für Olivenerz s. d. Th. S.

Olivenit s. Olivenerz.

Olivenmalachit. Hemiprismatischer Olivenmalachit = Vauquelinit. Prismatischer Olivenmalachit = Olivenerz. Diprismatischer Olivenmalachit = Libethenit. Sämmtlich veraltete Mohs'sche Benennungen. Th. S.

Olivenöl s. Fette Bd. III, S. 102.

Olivenquarz, ein Quarz von olivengrüner Farbe ¹⁾. Th. S.

Olivil. Zusammensetzung: $C_{12}H_9O_4$ (Pellétier) $O_{28}H_{18}O_{10}$, aus Wasser krystallisirt $C_{28}H_{18}O_{10} \cdot 2H_2O$ (Sobrero ²⁾). Diesen Körper erhält man aus dem Oelbaumharze oder Olivengummi, indem man dasselbe erst mit Aether erschöpft und dann mit Alkohol auskocht. Beim Erkalten des letztern krystallisirt das Olivil aus. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Es bildet weisse, strahlige, seideglänzende, plattgedrückte Nadeln oder ein stärkemehlartiges Pulver, ist geruchlos, schmeckt reizend bittersüß, etwas aromatisch und schmilzt bei $+120^\circ$, ohne beim Erstarren zu krystallisiren. Die erstarrte amorphe Masse, nochmals erhitzt, schmilzt schon bei $+70^\circ$. Das beste Auflösungsmittel des Olivils ist kochender Alkohol. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem erfordert es 32 Theile, Aether nimmt nur eine Spur davon auf. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten und giebt mit essigsauerm Blei einen flockigen Niederschlag. Auch in concentrirter Essigsäure, in Oelen und Alkalien ist das Olivil löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird es in Oxalsäure und einen bittern Stoff zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Olivil mit blutrother Farbe, Wasser schlägt aus dieser Lösung einen dunkelrothen Körper nieder, welchen Sobrero Olivirutin genannt hat. Derselbe entsteht auch durch Behandlung des Olivils mit concentrirter Salzsäure. Er ist in Alkohol und Ammoniak mit violetter Farbe löslich und besteht aus C 68 — 69, H 5,9 — 6,7, O 24,5 — 25,8. Bei der trockenen Destillation giebt das Olivil eine farblose, ölige, nach Nelken riechende Flüssigkeit, welche mit der Nelkensäure isomer ist und sich an der Luft bald zersetzt (Pyrooolivilsäure). Wp.

Olivin [1] (Peridot der französischen Mineralogen), ein besonders als Gemengtheil meteorischer Massen (s. Meteorsteine u. Meteorische Mineralien) und basaltischer Gebirgsarten bekanntes Mineral, welches sich in seinem normalen Zustande als ein Drittel-Silicat von Magnesia und Eisenoxydul $= 3(MgO, FeO) \cdot SiO_2$ darstellt, und zwar mit vorherrschendem Magnesiagehalte. Mit dieser Zusammensetzung ist eine rhombische Krystallform verbunden: rhombische Säule von $130^\circ 2'$, bei deutlicher brachydiagonaler und undeutlicher makrodiagonaler Spaltbarkeit. Durch das Auftreten isomorpher (homöomorpher) Bestandtheile wird jedoch das Gebiet dieser Species über jene Gränze erweitert. Indem wir die Art der in den Olivinen vorherrschenden Basen und ihre Gewichtsverhältnisse zu einander als Unterscheidungsmerkmale benutzen, gelangen wir zu folgender Classification.

¹⁾ Freieslebens geogn. Arbeiten, Bd. V, S. 146.

²⁾ Annal. de Chim. et de Pharm. LI, p. 182 ff. Journ. de Pharm. 1843 Avr. p. 286.

Magnesia-Olivin = $3 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_3$. Zu dieser Abtheilung dürften gehören: Forsterit, nach Children wesentlich aus Kieselerde und Magnesia bestehend, und wegen seiner Krystallform (rhombische Säule von $128^\circ 54'$, jedoch mit basischer Spaltbarkeit) von Scacchi als eine Varietät des Olivins betrachtet. Besitzt Quarzhärte, ist farblos, stark glänzend und durchsichtig. Findet sich, begleitet von Augit und Spinell, in alten Auswürflingen des Vesuvs an der Somma. Olivin von Snarum, in dem bekannten Snarumer Serpentin (Norwegen) als seltene Einmischung vorkommend. Theils einzeln eingewachsene Körnchen, theils kleine Partien bildend, welche sich durch weisse Farbe, grössere Härte und Pellucidität vom umgebenden Serpentin unterscheiden lassen. Nach einer Analyse von Heffter ¹⁾ besteht dieses Mineral aus 41,93 Kieselerde, 53,18 Magnesia, 2,02 Eisenoxydul, 0,25 Manganoxydul, und 4,00 Wasser (101,38). G. Rose schreibt den Wassergehalt desselben einer mechanischen Beimischung von Serpentin zu, in welchem Fall etwa 30 Proc. Serpentin eingeengt seyn müssten.

Eisen-Magnesia-Olivin = $3 (\text{MgO}, \text{FeO}) \cdot \text{SiO}_3$. Die am häufigsten vorkommende Olivinart; mit vorherrschendem, meist zwischen 40 und 50 Proc. betragendem Magnesia- und untergeordnetem, etwa 8 — 15 Proc. betragendem Eisenoxydul-Gehalte. Von der oben angegebenen normalen Krystallform (Säule von 130°) und Spaltbarkeit. Olivengrün bis pistaziengrün und spargelgrün, mitunter auch gelb. Glasglänzend, von muschligem Bruch, durchsichtig bis durchscheinend. Specif. Gewicht = 3,3 — 3,5. Härte wie die des Quarzes, auch wohl etwas geringer. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Von Salzsäure wird derselbe im feingepulverten Zustande, wiewohl etwas schwierig zersetzt; von Schwefelsäure leicht und vollständig. In Meteor Massen und basaltischen Gesteinen auftretend, und zufolge neuerer Untersuchungen auch in einigen älteren plutonischen Gebirgsarten. In Bezug auf letztere Art des Vorkommens ist besonders der im Talkschiefer von Syssersk am Ural, zum Theil in Krystallen von beträchtlicher Grösse angetroffene und von edlem Talk begleitete Olivin — der sogenannte Glinkit — anzuführen, welcher von Beck und Hermann analysirt wurde. Ferner gehört wahrscheinlich hierher ein Norwegischer Olivin (angeblich von Røgeland), welcher in einzelnen deutlichen Krystallen in einem Gemenge von weissem Labrador, Almandin und schwarzem Glimmer porphyrtartig eingewachsen vorkommt ²⁾. Sein geringes specif. Gew. = 3,2 scheint einen geringen Eisengehalt anzudeuten; auch ist er nur lichtgrün gefärbt. Ferner soll in einem Hornblendegestein am Huronsee Olivin vorkommen. — Chrysolith hat man den wegen seiner schönen Farbe und Durchsichtigkeit zu Schmucksteinen angewendeten Eisen-Magnesia-Olivin genannt. Er kommt in losen Krystallen und Körnern meist aus dem Orient, besonders aus Ober-Aegypten. Die näheren Verhältnisse seines Vorkommens sind nicht bekannt. — Der Hyalosiderit aus dem Dolerit vom Kaiserstuhl im Breisgau, ist eine Olivinart, bei welcher es zweifelhaft bleibt, ob sie zum Eisen-Magnesia-Olivin oder zum Eisen-Olivin (von welchem weiter unten die Rede seyn wird) zu zählen sey. Nach Walchner besteht nämlich dieser Olivin aus 31,63 Kieselerde, 32,40 Magnesia, 28,49 Eisenoxydul, 0,48 Man-

¹⁾ Annal. der Physik, Bd. 82, S. 511.

²⁾ Breithaupt's Handb. d. Mineralogie Bd. 3, S. 723.

ganoxydul, 2,21 Thonerde und 2,79 Kali. Er ist von dunkelbrauner Farbe und kommt im genannten Gesteine in kleinen, porphyrtartig eingewachsenen Krystallen vor.

Kalk - Magnesia - Olivin = $3(\text{MgO}, \text{FeO} + \text{CaO}) \cdot \text{SiO}_3$. Nach Scacchi soll der Monticellit — in losen Blöcken körnigen Kalksteins, Auswürflingen des Vesuv, an der Somma vorkommend — die chemische Zusammensetzung $3(\text{MgO} + \text{CaO}) \cdot \text{SiO}_3$ haben. Er bildet kleine durchsichtige, farblose bis gelbliche Krystalle, welche im Wesentlichen die Olivin-Form besitzen, nach Brooke mit einigen Winkelabweichungen (das rhombische Prisma = $132^\circ 54'$). Nach Scacchi dagegen stimmen die Krystallwinkel an dem Mineral, welches er für Brooke's Monticellit hält und das von der angeführten Zusammensetzung ist, mit den Winkeln am gewöhnlichen Olivin (Chrysolith) sehr nahe überein. Dies lässt sich jedoch nicht gut in Uebereinstimmung bringen mit der Beschaffenheit eines anderen hierher gehörigen Minerals. Es ist dies der Batrachit Breithaupt's. Eine Analyse von Rammelsberg ergibt die chemische Zusammensetzung desselben = 37,69 Kieselerde, 21,79 Magnesia, 2,99 Eisenoxydul, 35,45 Kalkerde und 1,27 Wasser, nahe entsprechend der obigen Formel. Nach Breithaupt aber besitzen die Prismen dieses, allerdings meist nur derb oder in undeutlichen Krystallen vorkommenden Minerals Winkel von annähernd 115° und 65° und sind parallel den Prismenflächen unvollkommen spaltbar. Da hier wohl jedenfalls nur von einer annähernden Isomorphie die Rede seyn kann, so könnte man sich vorstellen, dass jene Flächen nicht dem Hauptprisma, sondern einem brachydiagonalen Nebenprisma der Olivinform entsprächen. Findet sich mit Gehlenit und Kalkspath im körnigen Kalkstein am Rizoniberge in Tyrol. Farbe: licht grünlichgrau bis fast weifs. Specif. Gew. = 3,03.

Eisen - Olivin = $3\text{FeO} \cdot \text{SiO}_3$. Von dieser Zusammensetzung scheint der Fayalit zu seyn, ein Mineral, welches sich auf der Azorischen Insel Fayal in losen Knollen und Bruchstücken unter Trachyttrümmern, am Fusse hoher Trachytfelsen, findet. Ein ganz ähnliches Mineral, dessen Zusammensetzung jener Formel noch näher kommt, wurde von Thomson analysirt; es ist aus dem Morne-Bergen im nördlichen Irland. Der Fayalit — mehr oder weniger deutlich blättrig, von bräunlich oder grünlich eisenschwarzer bis pechschwarzer Farbe, muschligem Bruch, unvollkommenem Metallglanz, zum Theil bunt angelaufen, magnetisch, undurchsichtig und von 3,88 — 4,14 specif. Gewicht — stimmt in seinen physischen Eigenschaften, nach Hausmann, ganz mit der krystallisirten Eisenfrischschlacke (s. Frischschlacke) überein, deren morphologische Aehnlichkeit mit Olivin durch Mitscherlich dargethan wurde. — Ein anderes hierher gehöriges Mineral ist der von A. Erdmann ¹⁾ beschriebene und analysirte Eisen-Olivin von Tunaberg in Schweden, welcher als Gemengtheil einer gangförmig im Gneuse vorkommenden eigenthümlichen Gebirgsart, des Eulysit (Augit, Granat und Olivin), auftritt. Derselbe besteht aus 29,34 Kieselerde, 1,21 Thonerde, 54,71 Eisenoxydul, 8,39 Manganoxydul, 3,04 Magnesia und 3,07 Kalkerde, ist also eigentlich ein Mangan-Eisen-Olivin. Ueber die morphologischen Verhältnisse dieser interessanten Oli-

¹⁾ K. Vetensk. Akad. Handl. 1848, p. 15.

vinart wurde bisher nichts bekannt, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Mineral sich auch in dieser Beziehung den Olivinen anschließt¹⁾

Eisen-Mangan-Olivin (?) = $3(\text{FeO} + \text{MnO}) \cdot \text{SiO}_3$. Als ein solcher ließe sich der Knebelit betrachten, welcher die angegebene Zusammensetzung besitzt, dessen Krystallform jedoch nicht bekannt ist, da er nur in derben Partien von unvollkommen muschligem Bruch und ohne Spur von Blätterdurchgängen angetroffen wurde. Er ist grau bis graulich weiß, auch röthlich, bräunlich und grünlich von Farbe, schimmernd bis matt, undurchsichtig und von einem specif. Gew. = 3,71. Sein Fundort ist unbekannt. — Der Tephroit, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung einen Mangan-Olivin darstellen würde, hat nach einigen Forschern eine tetragonale Krystallform, was jedoch von G. Rose in Zweifel gezogen wird. Endlich ist noch zu erwähnen, dass der Willemit = $3\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_3$ und der Troostit = $3(\text{ZnO}, \text{MnO}, \text{MgO}) \cdot \text{SiO}_3$ eine rhomboëdrische Krystallform besitzen, also nicht zum Olivingschlechte gehören.

Für den mineralogischen Chemiker nicht minder von Interesse als diese Classification der Olivine nach ihren chemischen Hauptbestandtheilen, ist die Eintheilung derselben mit Hinsicht auf die geognostische Stellung der Gesteine, in denen sie angetroffen werden. In solcher Beziehung lassen sich besonders drei Classen von Olivinen unterscheiden, nämlich 1) Meteorische Olivine, 2) Basaltische oder vulcanische Olivine und 3) Plutonische Olivine, d. h. Olivine in älteren plutonischen Gebirgsarten. Von den als lose Körner oder Krystalle im Sande einiger Gegenden vorkommenden Olivinen bleibt es natürlich mitunter ungewiss, zu welcher dieser Classen sie gehören. In dem Folgenden ist, unter Zugrundelegung einer solchen Eintheilung, eine Uebersicht der vorzüglichsten Olivinanalysen gegeben.

Meteorische Olivine.	SiO ₃	MgO	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃		Summa
1) O. a. d. Pallas'schen Masse, n. Klaproth	41,00	38,50	18,50	—	—	—	—	98,00
2) Derselbe, n. Walmstedt	40,83	47,74	11,53	0,29	Spur	Spur	—	100,39
3) Derselbe, n. Stromeyer	38,48	48,42	11,19	0,34	—	0,18	—	98,61
4) Derselbe, n. Berzelius	40,86	47,35	11,72	0,43	—	—	Sn O ₂ 0,17	100,53
5) O. a. d. Meteor. v. Olumba, n. Stromeyer	38,25	49,68	11,75	0,11	—	—	—	99,79
6) O. v. d. Meteor. v. Atacama, n. Schmid	36,92	43,16	17,21	1,81	—	—	—	99,10

¹⁾ Auch den Tautolit hielt man früher für eine eisenreiche Olivinart. Breithaupt's neuere krystallometrische Untersuchung dieses Minerals macht es jedoch wahrscheinlich, dass dasselbe ein dem Bucklandit verwandter Epidot sey.

²⁾ Nebst Spur von Chrom.

Vulcanische Olivine.	SiO	MgO	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃		Summa
1) O. a. Böhmen, n. Walmstedt . . .	41,42	49,61	9,14	0,15	—	0,15	—	100,47
2) O. a. Vivarais, n. Demselben . . .	41,44	49,19	9,72	0,13	0,21	0,16	—	100,55
3) O. v. M. Somma, n. Demselben . . .	40,08	44,22	15,26	0,48	—	0,18	—	100,22
4) O. v. Giesßen, n. Stromeyer . . .	40,09	50,49	8,17	0,20	—	0,19	NiO 0,37	99,51
5) O. v. Kasalithoff, n. Demselben . . .	40,45	50,67	8,07	0,18	—	0,19	0,33	99,59
6) O. v. Grönland, n. Lappe	40,00	43,09	16,21	0,55 ¹⁾	—	0,06	—	99,91
7) O. v. Fogo, n. Deville	40,19	35,70	15,27	2,27	5,12	0,80	—	99,35
8) O. v. Antuco, n. Domeyko . . .	40,70	39,70	19,60	—	—	—	—	100,00
9) Hyalosiderit, n. Walchner . . .	31,63	32,40	28,49	0,48	—	2,21 ²⁾	KO 2,79	98,00
10) Fayalit v. Fayal, n. Fellenberg . .	31,04	—	62,57	0,79	0,43	3,26	PbO 1,71 ³⁾	100,12
11) Derselbe, n. C. G. Gmelin	24,93	—	65,84	2,94	—	1,84	CuO 0,60 ⁴⁾	98,92
12) Derselbe v. Irland, n. Thomson . . .	29,60	—	68,73	1,78	—	—	—	100,11

Plutonische Olivine.	SiO ₃	MgO	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃		Summa
1) O. v. Sysersk (Ural), n. Beck ⁵⁾	39,21	44,06	17,45	—	—	—	—	100,72
2) Derselbe, n. Hermann ⁶⁾	40,04	42,60	17,58	—	—	—	NiO 0,15	100,37
3) O. v. Snarum, n. Heffter ⁷⁾	41,93	53,18	2,02	0,25	—	—	HO 4,00	101,38
4) O. v. Tunaberg, n. A. Erdmann ⁸⁾ . . .	29,34	3,04	54,71	8,39	3,07	1,21	—	99,76
5) Batrachit, n. Rammeisberg ⁹⁾	37,69	21,79	2,99	—	35,45	—	HO 1,27	99,19

Zu den plutonischen Olivinen gehört außerdem der oben erwähnte Norwegische Eisen-Magnesia-Olivin und vielleicht auch der Monticellit⁹⁾. Ferner ist hierbei eines von A. Erdmann beobachteten Olivin-Vorkommens zu Tunaberg in Schweden¹⁰⁾ zu gedenken.

¹⁾ Nebst NiO und Spur CuO.

²⁾ Nebst Spur von Chrom.

³⁾ Nebst 0,32 CuO.

⁴⁾ Nebst 2,77 einfach Schwefeleisen.

⁵⁾ Siehe oben unter Eisen-Magnesia-Olivin.

⁶⁾ S. o. unter Magnesia-Olivin.

⁷⁾ S. o. unter Eisen-Olivin.

⁸⁾ S. o. unter Kalk-Magnesia-Olivin.

⁹⁾ S. o. ebendaselbst. Da die Kalksteinblöcke, in denen der Monticellit vorkommt, Auswürflinge des Vesuvs sind, so bleibt die vulcanische oder plutonische Bildung dieses Minerals natürlich in Frage gestellt.

¹⁰⁾ Veteusk. Akad. Handl. 1848, S. 71.

welches nicht mit dem oben gedachten Vorkommen eines Eisen-Olivins (im Eulysit) daselbst zu verwechseln ist. Das hier in Rede stehende Mineral gehört, soweit die bisher angestellte Untersuchung darüber Aufschluss giebt, zum Eisen-Magnesia-Olivin, und findet sich in einem krystallinischen Kalkstein der Tunaberger Gegend. In diesem dem (Ur-) Gneuse eingelagerten Kalksteine sind Körner und kleine Partien eines dunkelgrünen Serpentin, sowie ein gelblich weißer Glimmer und lichtgrüner Chlorit eingesprengt. Theils mit diesem Serpentin verwachsen, theils aber auch — wiewohl weit seltener — in selbständigen kleinen Partien (Körnern) findet sich jener gelblich oder grünlich gefärbte Olivin. Es ist dies also — neben dem Vorkommen des Olivin in dem bekannten Snarumer Serpentin — das zweite Beispiel von dem Zusammenvorkommen des Serpentin mit Olivin. Diese sowohl in chemisch mineralogischer als in geognostischer Beziehung interessante Thatsache wird uns weiter unten Stoff zu einigen Betrachtungen geben.

Was die Zusammensetzung der, in losen Körnern und Krystallen, im Sande einiger Gegenden vorkommenden Olivine (von mehr oder weniger zweifelhafter Bildungsart) betrifft, so stehen uns hierüber hauptsächlich nur folgende Analysen zu Gebote:

	Si O ₂	Mg O	Fe O	Mn O	Al ₂ O ₃	Ni O	Summa
1) Orientalischer Chrysolith, n. Klaproth	39,00	43,50	19,00	—	—	—	101,50
2) Derselbe, n. Stromeyer . . .	39,73	50,13	9,19	0,09	0,22	0,32	99,68
3) Olivin v. d. Iserwiese, n. Walmstedt	41,54	50,04	8,66	0,25	0,06	—	100,55

In Betreff der chemischen Constitution der Olivine überhaupt ist hier noch die Thatsache einzuschalten, dass man in einigen Olivinen Spuren von Phosphorsäure, mitunter auch von Fluor ¹⁾ angetroffen hat.

Durch Combination der zuvor gegebenen beiden Entheilungsarten der Olivine gelangen wir zu folgendem Resultate.

Die meteorischen Olivine, aus allen bisher näher untersuchten olivinhaltenen Meteormassen sind:

Eisen-Magnesia-Olivine.

Unter den vulcanischen Olivinen wurden angetroffen:

Eisen-Magnesia-Olivine (der zahlreichsten Fundstätten),

Eisen-Olivin (Fayalit),

Magnesia-Olivin (Forsterit).

Als plutonische Olivine sind uns bis jetzt bekannt:

Eisen-Magnesia-Olivine (von Syssersk, Rögeland und Tunaberg; am letzteren Orte begleitet von Serpentin).

Eisen-Olivin (ein Eulysit von Tunaberg),

Magnesia-Olivin (von Snarum; begleitet von Serpentin),

Magnesia-Kalk-Olivine (Batrachit und Monticellit?).

Die plutonischen Olivine können wiederum in zwei Abtheilungen gebracht werden, je nachdem dieselben nämlich in abnormen (unge-

¹⁾ A. Erdmann l. c. p. 74.

schichteten) krystallinischen Gesteinen oder in geschichteten krystallinischen Gebirgsarten auftreten. Hierbei stellt sich Folgendes heraus.

In abnormen plutonischen Gesteinen finden sich:

- 1) Eisen-Magnesia-Olivin von Røgeland in Norwegen (in einem aus Labrador, Almandin und schwarzem Glimmer bestehenden Gestein).
- 2) Eisen-Olivin von Tunaberg (im Eulysit, einem Gemenge von Augit, Granat und Olivin)¹⁾.

In geschichteten plutonischen Gesteinen kommen vor:

- 1) Eisen-Magnesia-Olivin von Syssersk (im Talkschiefer; begleitet von krystallinisch blätterigem Talk);
- 2) Eisen-Magnesia-Olivin von Tunaberg (im krystallinischen Kalkstein; begleitet von Serpentin und Chlorit);
- 3) Magnesia-Olivin von Snarum (in einem dem Gneuse eingelagerten Serpentin).
- 4) Magnesia-Kalk-Olivin, Batrachit, von Rizoniberg in Tyrol (im krystallinischen Kalkstein, begleitet von Gehlenit).

Der in Bezug auf seine Bildungsart zweifelhafte und überdies noch nicht näher chemisch untersuchte Monticellit ist hier außer Betracht gelassen. In Betreff der übrigen plutonischen Olivine ergibt sich die wichtige Thatsache: dass alle bisher in geschichteten plutonischen Gesteinen angetroffenen Olivine von wasserhaltigen Magnesia-Silicaten (Talk, Chlorit, Serpentin) oder von wasserhaltigem Magnesia-Kalk-Silicat (Gehlenit) begleitet sind. Zugleich ist dabei zu berücksichtigen, dass der Magnesia-Kalk-Olivin (Batrachit) vom Rizoniberge selbst wasserhaltig ist, und der Magnesia-Olivin von Snarum (s. oben) vielleicht ebenfalls. (Der Olivin von Røgeland wurde bisher nur krystallographisch untersucht.)

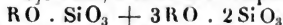
Das Vorkommen sämtlicher Olivinarten ist, wie es durch deren chemische Constitution — als Drittel-Silicate — bedingt wird, an quarzfreie, magnesiahaltige (oder eisenreiche) Gesteine gebunden. Selbst das Auftreten höher silicirter Verbindungen, wie z. B. Orthoklas, Albit u. a., scheint der Entwicklung des Olivin, in unmittelbarer Nähe solcher Silicate, ein Hinderniss gewesen zu seyn. Daraus ergibt sich die Häufigkeit des Olivinvorkommens in den basaltischen Gesteinen und die verhältnissmäßige Seltenheit desselben in älteren (kieselerdereicheren) Gebirgsarten. —

Bei der oben gegebenen Uebersicht verschiedener Olivin-Analysen wurde nur auf solche Olivine Rücksicht genommen, welche die normale Zusammensetzung eines Drittel-Silicates haben, oder doch nur so wenig davon abweichen, dass die Differenz irgend einem unwesentlichen Umstande zugeschrieben werden kann. Bei den folgenden Olivinen aber ist diese Abweichung zu groß, um unbeachtet zu bleiben.

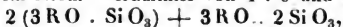
¹⁾ Die richtige Stellung dieses Olivins ist schwer zu bestimmen, indem man den Eulysit mit fast noch größerem Rechte zu den basaltischen als zu den plutonischen Gesteinen zählen kann.

	Si O ₂	Mg O	Fe O	Mn O	Ca O	Cr ₂ O ₃	H O	Summa
1) O. aus einer Meteor- masse von Grimma, nach Stromeyer .	61,88	25,83	9,12	0,31 ¹⁾	—	0,33	0,45	97,92
2) O. aus dem Basalt von Unkel, nach Klap- roth .	50,00	38,50	12,00	—	0,25	—	—	100,75
3) O. aus dem Basalt vom Karlsberg (Habichts- wald), nach Densel- ben .	52,00	37,75	10,75	—	0,12	—	—	100,62

Der erstgenannte meteorische Olivin giebt das Sauerstoff-Verhältniss $\text{Si O}_3 : \text{RO} = 32,1 : 12,6$. Berücksichtigt man aber den bei der Analyse stattgefundenen Verlust von mehr als 2 Proc., und nimmt man an — was das Wahrscheinlichste ist — dass derselbe in Magnesia bestehe, so verändert sich jenes Verhältniss zu $32,1 : 13,4$, kommt also der Proportion $32 : 14,2$ nahe, welche der Amphibol-Formel



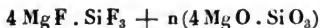
entspricht. — Die basaltischen Olivine von Unkel und Karlsberg führen zu den Sauerstoff-Proportionen von respective $26 : 18$ und $27 : 17,5$. Aus anderen Olivinanalysen von Klaproth (s. oben) ergibt sich, dass dieser Chemiker die Kieselerde stets annähernd richtig, Magnesia und Eisenoxydul aber stets unrichtig bestimmt hat, indem die von ihm angewendete analytische Methode eine sehr beträchtliche Menge Magnesia unabgeschieden beim Eisenoxyd liefs. Bringt man dies in ungefähren Anschlag, so verändern sich jene beiden Sauerstoff-Verhältnisse zu ungefähr $26 : 19$ und $27 : 18,5$, nähern sich also $26 : 19$, d. h. $4 : 3$, entsprechend einem Atom-Verhältniss von $4 : 9$ und einer Formel:



welche eine Combination von 2 Atomen Olivin und 1 Atom Augit darstellt.

Wenn spätere Untersuchungen es zweifellos machen sollten, dass diese problematischen Olivine wirklich die morphologischen Charaktere des normalen Olivins besitzen, so würde daraus ein neuer Beleg für die wichtige Thatsache folgen: dass auch anders zusammengesetzte Substanzen als $3 \text{RO} \cdot \text{Si O}_3$ in der Olivinform zu krystallisiren vermögen. Diese Thatsache wird unter Anderem durch ein Mineral aufser Zweifel gestellt, dessen krystallographische und chemische Verhältnisse wir neuerlich sehr gründlich kennen gelernt haben. Es ist dies der, dem Olivin in so mancher Beziehung verwandte Humit.

Der Humit ist nach Rammelsberg's Untersuchung ²⁾ eine Verbindung von

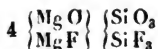


und es sind bis jetzt drei Arten (Typen) einer solchen Verbindung bekannt, in welchen n respective = 27, 18 und 36 ist. Nach Scacchi kommt jeder dieser Typen ein besonderer Complex von Krystallflächen

¹⁾ In Rammelsberg's Handwörterbuch und in mehreren mineralogischen Lehr- und Handbüchern steht 9,31 MnO. Dann würde aber die Summe der Bestandtheile nicht, wie stets angegeben, 97,92, sondern 106,92 betragen.

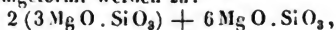
²⁾ Rammelsberg's Handwörterb. Supplem. V, S. 135.

zu, doch sind alle drei Krystallgestalten rhombisch und^o in ihrer Grundgestalt sehr nahe mit der des Olivin übereinstimmend. Sogar viele der am Olivin auftretenden Combinationsflächen kommen auch beim Humit vor. Olivin und Humit sind also, trotz ihrer verschiedenen chemischen Constitution, homöomorph. Der Grund dieser Homöomorphie lässt sich auf folgendem Wege zur Einsicht bringen. Die eben angeführte chemische Formel kann auch die Form



annehmen. Der Humit ist hiernach als ein Viertel-Silicat der Magnesia
 $= 4 \text{ Mg O} \cdot \text{Si O}_3$

zu betrachten, in welchem mehr oder weniger Mg O durch Mg F, und Si O₃ durch Si F₃ homöomorph vertreten ist. Allein dieser letztere Ausdruck kann umgeformt werden zu:



d. h. der Humit lässt sich betrachten als zusammengesetzt aus 2 Atomen Olivin (Magnesia-Drittelsilicat) und 1 Atom Magnesia-Sechstelsilicat, in welcher Verbindung ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist. Die Homöomorphie des Humit und Olivin beruht also 1) auf der Homöomorphie von O und F, und 2) auf der Homöomorphie von 3 Mg O · Si O₃ und 6 Mg O · Si O₃. Für den ersten dieser Punkte spricht die gleiche Krystallform von Mg O und Ca F₂; für den zweiten aber spricht eine Reihe von Thatsachen, von denen in diesem Wörterbuche bei den Artikeln *Isomorphismus*, *polymerer* (Bd. IV, S. 193 — 197) und *Oligoklas* (Bd. V, S. 673) bereits die Rede war.

Schließlich ist hier noch der veränderten Olivine zu gedenken. Man findet nämlich an Orten, wo — durch Quellenwirkung oder überhaupt durch eingedrungene Wässer — zersetzte Basalte vorkommen, auch die in ihnen eingeschlossenen Olivine mehr oder weniger verändert. Solche Olivine wurden von Walmstedt und Rhodius untersucht:

	(1)	(2)	(3)
Kieselerde	42,61	49,2	53,6
Magnesia	48,86	16,8	18,0
Eisenoxydul } . . .	8,36	31,5	26,1
Eisenoxyd } . . .		1,4	0,7
Manganoxydul . .	0,15	—	—
Kalkerde	0,22	—	—
Thonerde	0,14	—	—
	100,34	93,9	98,4

(1) Hell rostgelber, undurchsichtiger, glanzloser, aber nicht zerfallener Olivin von der Wilhelmshöhe bei Kassel, nach Walmstedt. (2) und (3) grüner, wachsglänzender, undurchsichtiger Olivin aus dem Basalt des Virnebergs bei Rheinbreitenbach, nach Rhodius. Die gedachte Veränderung besteht hiernach also darin: dass durch die eingedrungenen Wässer ein größerer oder geringerer Theil der Basen des Olivins fortgeführt wurde, und zwar die Magnesia in relativ größerer Menge, als das Eisenoxydul, so dass sich als das Product dieses Processes eine Verbindung darstellt, welche kieselerde- und eisenoxydulreicher, aber magnesiaärmer als der Olivin ist. —

Einige Mineralogen sind der Meinung, dass der Serpentin nichts anderes sey, als ein veränderter Olivin; und Bischof hat in seinem Lehrbuche der Geognosie die bestimmter formulirte Ansicht ausgesprochen, dass diese Veränderung durch Wassereinwirkung und in Folge einer gewissen Durchdringlichkeit der Gesteinsmassen geschehen sey, wie er letztere selbst bei den dichtesten krystallinischen Gebirgsarten postulirt. Nun haben wir aber so eben erfahren, dass durch Einwirkung von Wasser auf Olivin, unter gewöhnlichen Verhältnissen, kein Serpentin entsteht. Allein selbst wenn dadurch Serpentin entstehen könnte, wie verträgt es sich mit der Bischof'schen Ansicht: dass der Olivin bis jetzt ausschließlich nur innerhalb der plutonischen Gebirgsarten von Serpentin begleitet gefunden wurde (siehe oben), während man die so überaus häufigen Olivine der basaltischen Gesteine bisher niemals in dieser Begleitung angetroffen hat? Es folgt vielmehr aus dieser Thatsache auf das Unzweideutigste: dass, im Fall der Serpentin ein veränderter Olivin seyn sollte, der Act dieser Veränderung auf irgend eine Weise an die plutonischen Gesteine, und — wie es bis jetzt den Anschein hat — vorzugsweise an die geschichteten derselben geknüpft seyn müsse. Dass letztere in ihrem gegenwärtigen Zustande mehr zu einer Serpentinbildung prädisponiren sollten, als die basaltischen Gesteine, dazu ist kein ersichtlicher Grund vorhanden; wir werden also unmittelbar darauf geführt, die Serpentinbildung als einen erloschenen Process zu betrachten, welcher nach dem Hervortreten der basaltischen Massen nicht mehr in der Erdrinde stattfand.

Indem wir den chemischen Hergang dieses urweltlichen Processes mit Hülfe von Analogien näher zu erforschen suchen, verstärkt sich unsere so eben gewonnene Ueberzeugung: der Act der Serpentinbildung müsse jedenfalls unter ganz anderen Verhältnissen vor sich gegangen seyn, als sie sich gegenwärtig in dem uns zugänglichen Theile der Erdrinde beobachten lassen. Denn unter den gegenwärtigen Verhältnissen bildet sich durch Wassereinwirkung auf Olivin — wie gezeigt wurde — ein Silicat, welches kieselerdereicher und eisenoxydulreicher als dieser Olivin ist, welcher Veränderung die chemische Constitution der in Begleitung von Olivin angetroffenen Serpentine ganz und gar nicht entspricht. Wie nämlich später (im Artikel: Serpentin) mit zuverlässigster Schärfe gezeigt werden wird, stehen die chemischen Constitutionen des Olivin und Serpentin in dem Verhältnisse zu einander: dass man sich den Serpentin als einen Olivin vorstellen kann, in welchem eine gewisse Menge Magnesia durch eine gewisse Menge Wasser — in dem Verhältnisse von 1 Atom Magnesia zu 3 Atomen Wasser — vertreten ist. Hiernach sieht es nicht aus, als sei der Serpentin das Product eines einfachen Waschprocesses. Selbst, wenn man bei einer solchen Bischof'schen Auswaschung von dem — dadurch nicht zu erklärenden — unverändert gebliebenen relativen Kieselerdegehalte absehen wollte, so steht doch die Thatsache im Wege: dass der Snarumer Serpentin fast genau dieselbe Menge Eisenoxydul enthält, wie der damit vorkommende Olivin, und dass überhaupt alle normalen Serpentine in der Regel sogar bedeutend ärmer an Eisenoxydul sind als der gewöhnliche Olivin. In keinem dieser Fälle ist also jenes charakteristische Anwachsen des Eisenoxydulgehaltes zu bemerken, wie die

oben angeführten Analysen veränderter Olivine es als Wirkung einer Auswaschung herausstellen.

Halten wir die Ergebnisse unserer Betrachtung fest. Im Fall der Serpentin ein veränderter Olivin ist, so muss der verändernde Process: ein wenigstens seit dem Beginn der Basalt-Periode erloschener, von gewöhnlicher Wasserwirkung durchaus verschiedener seyn. Da wir jedoch jedenfalls das Wasser selbst bei diesem Prozesse nicht entbehren können, so bleibt uns, soweit ersichtlich, nichts anderes übrig, als dasselbe unter Mitwirkung einer höheren Temperatur und eines höheren Druckes in den Olivin hineinzupressen und dafür eine entsprechende Menge Magnesia zu einführen. Nach einer in der neueren Zeit immer mehr Terrain gewinnenden Ansicht gehören aber gleichzeitige Wärme- und Wasserwirkung bei hohem Drucke zu den wesentlichsten Momenten der Bildung plutonisch-metamorpher Gesteine ¹⁾. Was kann also wohl natürlicher seyn, als die Serpentinbildung innerhalb der plutonischen Gesteinsarten — im Allgemeinen mit der Bildung dieser Gesteine selbst zusammenfallen zu lassen? Das Zusammenvorkommen des Olivins der plutonischen Gebilde mit gewissen wasserhaltigen Silicaten (Serpentin, blättrigem Talk, Chlorit, Gehlenit), welche man bisher nirgends als Producte der gegenwärtigen geologischen Periode angetroffen hat, deutet unverkennbar auf die Verknüpfung der Olivinbildung mit einer plutonischen Wasserwirkung gedachter Art hin. Unter allen Umständen haben Diejenigen, welche den Serpentin für einen veränderten Olivin, also für kein ursprünglich gebildetes Mineral ansehen, erst einen geschichtlichen Vorgang — das spätere Eindringen des Wassers — nachzuweisen; während Diejenigen, welche der entgegengesetzten Ansicht sind — bei dem in der Natur angetroffenen Thatbestande verharren können. Unläugbar erfordert es die streng wissenschaftliche Methode: die sich aus diesem Thatbestande am einfachsten und unmittelbarsten ergebende Deutung nicht eher aufzugeben, als bis ein vollgültiger Beweis zu Gunsten einer anderen Deutungsart geführt seyn wird. —

Ein anderer Theil von Thatsachen, welcher dazu geeignet seyn dürfte, einiges Licht auf die interessante Serpentin-Genesis zu werfen, wird im Artikel Serpentin angeführt werden. Th. S.

Olivin [II.] nennt Mulder ein Zersetzungsproduct des Salicins, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht. (s. Salicin, Zersetzungsproducte). Fe.

Olivirutin. Vergl. den Art. Olivil.

Olivit nennt Landerer einen von ihm aus den unreinen Oliven dargestellten Bitterstoff. Man zieht die Früchte mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure aus und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird in verdünnter Säure wieder aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann die Substanz nochmals mit Ammoniak ausgefällt. Das Präcipitat schießt nach dem Auflösen in Alkohol und gehöriger Concentration der Flüssigkeit in Krystallen an. Diese schmecken bitter, reagieren

¹⁾ Discussion sur la nature plutonique du Granite et des silicates cristallins qui y rallient. Bull. d. l. Soc. géol. 2 Sér. IV, 468; VI, 644 und VIII, 500.

neutral und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren, ohne jedoch mit denselben krystallisirbare Salze zu geben. Von Salpetersäure werden sie unter gelber Färbung ruhig aufgelöst.

Mit diesem Stoffe ist wahrscheinlich ein anderer identisch, welchen Landerer auf ganz ähnliche Weise aus den Blättern des Oelbaums dargestellt hat.

Wp.

Omichmyloxyd nennt Scharling einen aus dem menschlichen Harn (*ουρυα*) abgeschiedenen Körper, über dessen Darstellung, Eigenschaften und Umwandlungen er Folgendes angiebt ¹⁾:

Um irgend welche Zersetzung möglichst zu vermeiden, concentrirt man den Harn durch Gefrierenlassen, bis das Eis eine deutliche Färbung annimmt; die Flüssigkeit wird mit Aether durch wiederholtes Schütteln extrahirt, darauf die ätherische Lösung der Destillation unterworfen und der Rückstand anfänglich mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen. Das so von Harnstoff und anderen in Wasser löslichen Stoffen befreite Omichmylchlorid enthält noch Ammoniaksalze; durch Auflösen der Substanz in Kalilauge und durch Kochen werden diese zersetzt, worauf das Omichmyloxyd durch Schwefelsäure ausgefällt und durch Auswaschen der braunen Flocken, Trocknen, Auflösen in Aether und Verdampfen der mit wenig Wasser versetzten Lösung rein erhalten wird.

Nach diesem Verfahren dargestellt, ist das Omichmyloxyd ein bräunlich gelbes Harz, welches in kochendem Wasser zu Oel schmilzt, sich in Wasser kaum, leicht in Aether, Weingeist (mit saurer Reaction), Ammoniakwasser, verdünntem kautschiken und kohlensauen Kali oder Natron löst, und welches in trockenem Zustand stark nach Castoreum, mit Wasser gekocht schwach urinös, in ätherischer Lösung mit wenig Terpentinöl versetzt und verdampft süßlich aromatisch riecht, ähnlich wie der nach eingenommenem Terpentinöl oder Wachholderbeerenöl gelassene Harn.

Wenn man es mit Wasser angefeuchtet bis zu angehender Zersetzung erhitzt, verbreitet es den Geruch des faulenden Urins; bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit weißer stark leuchtender Flamme, unter Hinterlassung einer unbedeutenden Menge Asche.

Die elementare Zusammensetzung des Omichmyloxyds hat Scharling aus Mangel an Material nicht erforschen können, dagegen das Verhalten zu chlorhaltiger Salpetersäure untersucht.

Bei der Destillation des Omichmyloxyds, welches noch etwas Harnstoff enthielt mit chlorhaltiger Salpetersäure, wurde anfänglich in der Vorlage ein grünlich gelbes Oel, Nitrochloromichmyl, nebst Salpetersäure und Wasser beobachtet, dann bildeten sich in der Retorte unter lebhaftem Aufbrausen gelbe, öltartige Tropfen, Chloromichmylharz, endlich füllte eine plötzliche Reaction den Apparat mit gelbem Schaum und starkem weißen, Salpetergas enthaltenden Dampf; in der Retorte blieb eine poröse, harzige Kohle, während die in der Vorlage befindliche Masse in kochendes Wasser einen beim Erkalten in blättrigen Krystallen sich ausscheidenden Körper abgab. Die Krystalle scheinen Benzoësäure gewesen zu seyn, da sie sich leicht in Weingeist lösten, sich leicht verflüchtigen liessen und mit Ammoniak gesättigt in neutraler Eisenchloridlösung einen rothen Niederschlag erzeugten. Durch

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharmac., XLI, S. 51, und XLII, S. 265.

Destillation der Mutterlange von salpetersaurem Harnstoff, die neben Omichmyloxyd Salpetersäure und Chloride enthält, also einer aus rohem Omichmyloxyd und chlorhaltiger Salpetersäure bestehenden Flüssigkeit ziemlich gleichzustellen ist, gewann Scharling bei lebhaftem Feuer zweimal eine zur sicheren Bestimmung ausreichende Menge Benzoëssäure; — hingegen findet sich bei ganz gemäßigter Temperatur in der Vorlage und zum Theil im Retortenhals verdichtet eine eigenthümliche Säure: Chloromichmylsäure, und in der Retorte eine größere Menge Chloromichmylharz, gemengt mit den Salzen des Harnes.

Die Chloromichmylsäure wird in folgender Weise gewonnen: Nach Abscheidung des Nitrochloromichmyls wird das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand durch Aether vom Farbstoff ¹⁾ befreit; bei darauf folgender Destillation des getrockneten Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, setzt sich die Chloromichmylsäure in einer dicken Schicht ab und verstopft zuweilen den Retortenhals; sie wird auf einem Filter mit eiskaltem Wasser gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Säure gleicht in vielen Beziehungen der Benzoëssäure, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in farblosen Blättchen auskrystallisirt, wird in großer Menge von Weingeist und Aether aufgenommen, schmilzt noch unter 100°, sublimirt bei höherer Temperatur in einem Luftstrom unverändert, zersetzt sich aber, wenn man sie in einer Retorte erhitzt, in ein Sublimat von Benzoëssäure und benzoësauren Ammoniak (nach späteren Versuchen enthält die reine Säure keinen Stickstoff, kann also auch kein Ammoniaksalz liefern) und in rückständige Kohle. Beim Erhitzen mit Kalk wird aus der (unreinen) Säure Ammoniak entwickelt, in rauchender Schwefelsäure löst sie sich und wird unverändert durch Wasser wieder gefällt; die gelbe ammoniakalische Lösung der (reinen?) Säure färbt sich gekocht nach einiger Zeit roth und giebt darauf mit Wasser einen Niederschlag von Chloromichmylsäure (?); mit Eisenchlorid erzeugt das Ammoniaksalz einen weissen, der Säure ähnlichen Niederschlag. Die Salze mit Kali, Natron, Baryt, Silberoxyd und Bleioxyd sind leicht löslich.

Das Aequivalent der Chloromichmylsäure fand Scharling im Mittel zu 1864,5; mit Benutzung der älteren Atomgewichte drückt er die Zusammensetzung durch die Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{ClO}_3$ aus.

Nitrochloromichmyl nennt Scharling das zu Anfang der Destillation übergehende grüngelbe Oel; es besitzt dieses einen höchst durchdringenden, thranenerregenden Geruch und ein specif. Gewicht von ungefähr 1,5; in Weingeist löst es sich leicht, bildet aber Salpeteräther; in Wasser ist es schwer löslich und zerfällt beim Kochen nach und nach in Chloromichmylsäure und Salzsäure (und Salpetersäure?); beim Stehen mit Schwefelsäure verwandelt es sich in einen festen Körper, der Chloromichmylsäure enthält; mit Schwefelsäure destillirt liefert es: Wasser, Salzsäure, (Salpetersäure?), Chloromichmylsäure und Chloromichmyl; mit verdünntem kohlensauren Kali oder Natron liefert es ebenfalls Chloromichmyl; mit kautischen Basen bildet es schöne orangefarbige Salze, welche Salpetersäure und einen eigenthümlichen Farbstoff (siehe

¹⁾ Wenn zur Sättigung der Säure Ammoniak angewendet und darauf destillirt wird, so geht ein Farbstoff über, welcher mit Bleisalzen schön gelbrothe Niederschläge giebt.

oben Anmerkung) enthalten. Scharling fand im Nitrochloromichmyl im Verhältniss zum Kohlenstoff doppelt so viel Chlor als in der Chloromichmylsäure und vermuthet daher, dass seiner Zusammensetzung die Formel $C_{14}H_4Cl_2O_2 + NO_3$ entspreche.

Chloromichmyl, Zersetzungsproduct des Nitrochloromichmyls, ist ein indifferentes Oel, welches sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser auflöst, von Alkalien nur äusserst langsam zersetzt wird, dagegen im feuchten Zustand beim Erwärmen an der Luft Salzsäure entwickelt und in Chloromichmylharz übergeht.

Chloromichmylharz nennt Scharling die harzartige Masse, welche, wie angegeben, auf mehrfache Weise entsteht, jedenfalls ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist und nur dadurch Beachtung verdient, dass es bei der Destillation mit Königswasser in Chloromichmylsäure und Nitrochloromichmyl sich verwandelt.

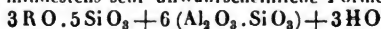
Die hier abgehandelten Körper verknüpft Scharling in folgender Weise:

Zunächst entstehen aus den harzartigen Bestandtheilen und Chloriden des Harns unter Einfluss der Salpetersäure: Nitrochloromichmyl; dieses zersetzt sich durch die Wasserdämpfe theilweise in Salzsäure und Chloromichmylsäure und bei weiterem Salzsäure-Verlust in Chloromichmylharz, welches bei stärkerer Hitze Kohle und Benzoësäure erzeugte.

Ähnliche Verbindungen erhielt Scharling aus Pferdeharn; nach der Zusammensetzung der Chloromichmylsäure, welche isomer ist mit dem Chlorsalicyl (Chlorspiroyl) und der Chlorbenzoësäure: $HO.C_{14}(H_4Cl)O_2$ (vergl. im Supplement Benzoësäure) und nach der beobachteten Umwandlung in Benzoësäure kann an einem innigen Zusammenhang mit den Gliedern der Benzoylgruppe nicht gezweifelt werden; vielleicht sind die beschriebenen Verbindungen Gemenge theils von Hippursäure und den von Städeler im Kuhharn¹⁾ aufgefundenen flüchtigen Körpern theils von deren entsprechenden Zersetzungsproducten. MI.

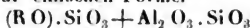
Omphazit (von ὄμφαξ, unreif, grün), ein durch seine frische gras-, lauch- oder berggrüne Farbe ausgezeichnetes Mineral, welches zum Augit- oder zum Hornblende- Geschlechte gehören dürfte. Vielleicht hat man auch, durch äussere Charaktere getäuscht, chemisch verschiedene Mineralien so genannt. Analysen mangeln hier noch gänzlich. Der Omphazit kommt in körnig schaligen, körnigen, kleinblättrigen oder kurzstrahligen Aggregaten vor, an denen krystallometrische Beobachtungen kaum anzustellen sind. Mit eingesprengtem rothen Granat bildet er den sogenannten Eklogit, ein Gestein, welches in der Nachbarschaft einiger Serpentine auftritt. Th. S.

Onkosin (von ὄγκωσις, Anschwellen, hinsichtlich seines Verhaltens vor dem Löthrohr) hat v. Kobell ein wasserhaltiges Silicat aus dem Salzburgerischen genannt, welches nach seiner Analyse besteht aus 52,52 Kieselerde, 30,88 Thonerde, 3,82 Talkerde, 0,80 Eisenoxydul, 6,38 Kali und 4,60 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 27,28 : 14,42 : 2,79 : 4,09$. Hieraus hat v. Kobell die mindestens sehr unwahrscheinliche Formel



¹⁾ Annal. der Chem. und Pharmac. LXXVII, S. 17 ff.

construirt, welche ein Sauerstoff-Verhältniss verlangt von 27,28:14,88:2,48:2,48. Wird dagegen das Wasser als basisches betrachtet, also die gefundene Menge desselben durch 3 dividirt und sein Sauerstoff zu dem von RO addirt, so erhält man die Sauerstoff-Proportion $\text{SiO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{RO})=27,28:14,42:4,15$, welches annähernd gleich ist 27:13,5:4,5 = 6:3:1, also zu der einfachen Atomen-Proportion $\text{SiO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{RO})=2:1:1$ und zur einfachen Formel



führt. Das hierbei von uns angenommene Sauerstoff-Verhältniss weicht zwar von dem durch die Analyse bestimmten etwas ab, indem es etwas weniger Thonerde und mehr Base (RO) verlangt als gefunden wurden. Allein gerade diese Abweichung macht unsere Annahme um so wahrscheinlicher, da es kaum zweifelhaft ist, dass — bei der verhältnissmässig grossen Thonerde- und kleinen Talkerde-Menge — die Talkerde von der Thonerde nicht vollkommen abgeschieden wurde. Auch wurde vielleicht der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden. Die Analyse hat 1 Proc. Verlust gegeben. Sind wir mithin zur Annahme obiger Formel berechtigt, so folgt daraus: dass der Onkosin als ein Labrador zu betrachten sey, in welchem ein Theil der festen Basen RO durch Wasser ersetzt ist. Das Mineral kommt nur derb vor, von unvollkommen muschligem bis splittrigem Bruch, lichtapfelgrüner bis graulicher und bräunlicher Farbe, schwach fettglänzend und durchscheinend. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Spec. Gew. = 2,8. Von Schwefelsäure wird es vollkommen zersetzt, von Salzsäure nicht. Es wäre interessant, die näheren Verhältnisse des Vorkommens dieses Minerals kennen zu lernen. Th. 8.

Ononid nennt Reinsch einen in der Hauhechelwurzel (*Radix ononidis spinosae*) enthaltenen Stoff, welcher mit dem Glycyrrhizin viel Aehnlichkeit hat. Zur Darstellung desselben erschöpft man die Wurzel mit kochendem Wasser und fällt das durch Sedimentiren geklärte Decoct mit Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist. Da der Niederschlag durch's Filter geht, so lässt man ihn gehörig absetzen und löst ihn dann in Alkohol auf. Die sauer reagirende Auflösung wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali und etwas Eiweiss abfiltrirt und abgedampft. Darnach setzen sich gallertartige, gelbbraune, durchsichtige Klümpchen ab, welche beim Auflösen in Wasser eine wachsartige Substanz hinterlassen. Wird die wässrige Lösung zur Trockne abgedampft, so bleibt das Ononid als eine dunkelgelbe, klare, spröde, gesprungene Masse zurück, welche anfangs bitter, hinterher aber anhaltend süß schmeckt und beim Erhitzen im Platinlöffel mit starkem Aufblähen und unter Entwicklung saurer Dämpfe schmilzt, später mit stark rufsender Flamme verbrennt und eine voluminöse Kohle hinterlässt. Die wässrige Lösung des Ononids wird von Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag ist klebend, hellbraun und trocknet zu einer rothbraunen, spröden, adstringirend süßlich schmeckenden Masse ein. Essigsanres Blei, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, essigsanres Kupferoxyd und zweifach chromsaures Kali geben mit der wässrigen Lösung gleichfalls Niederschläge, Brechweinstein und Gallustinctur aber nicht. Wp.

Ononin ist der Name eines krystallisirbaren Bitterstoffs, welcher sich in der Hauhechelwurzel (*Radix ononidis spinosae*) findet. Rie-

gel giebt zur Darstellung desselben folgende Vorschrift: die Wurzel wird mit kochendem Alkohol extrahirt und der dunkelblaue schillernde Auszug durch Destillation und Abdampfen bis zur Consistenz eines Syrops eingeengt. Diesen behandelt man erst mit Wasser, welches eine süß schmeckende Substanz daraus aufnimmt, und dann mit Aether, wodurch ein blau schillernder Stoff, Fett, Harz u. s. w. entfernt werden. Der Rückstand wird nun durch kalten Alkohol von 75 Proc. in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Letzteren löst man in kochendem Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt noch heiss. Beim Abdampfen und Erkalten des Filtrats erhält man einen Brei von feinen farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen erscheinen.

Das Ononin entwickelt erst nach einiger Zeit einen schwach süßlichen Geschmack. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch wie Stearinsäure. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt es zum Theil. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ononin mit dunkelrother Farbe, von concentrirter kochender Salzsäure wird es in ein krystallinisches violettes Pulver verwandelt. Salpetersäure bildet daraus beim Kochen Oxalsäure nebst einer anderen Säure und einer bittern Substanz. In Kalilauge ist das Ononin selbst beim Kochen ziemlich schwer löslich und scheint nicht merklich dadurch zersetzt zu werden. Die weingeistige Lösung giebt mit Wasser einen krystallinischen Niederschlag, von essigsäurem Blei wird sie weiß gefällt; Jodtinctur erzeugt erst nach 24 Stunden einen copiosen weißen Niederschlag, Gallustinctur bringt nach einiger Zeit eine schwache Trübung hervor. Wp.

Onyx (von ονυξ, Nagel an Zehe oder Finger, in Betreff der ähnlichen Farbe) heist ein rauchgrauer bis milch- und röthlichweißer, gewöhnlich gestreifter Carneol (Achat), welcher besonders von den Alten als Schmuckstein benutzt wurde. Th. S.

Oolith (von ὠόν, Ei, wegen seiner, aus einem Aggregate rundlicher Körner bestehenden Masse), auch Rogenstein oder Erbsenstein, hat man einen Kalkstein von der angedeuteten Beschaffenheit genannt, der sich besonders häufig in der Flözformation findet. Die einzelnen rundlichen Körner seiner Masse bestehen oft aus concentrischen Schalen und enthalten in der Mitte einen fremden Kern. Im Erbsenstein der Karlsbader Quellen besteht dieser Kern gewöhnlich aus Granitpartikeln. Th. S.

Oonin s. Albumin Bd. I, S. 175.

Oosit, von Oos bei Geroldsau in Baden, ein pinitartiges Mineral, welches im Porphyr der dortigen Gegend eingewachsen vorkommt, aber noch nicht chemisch untersucht ist. Th. S.

Opal heist die natürlich vorkommende amorphe wasserhaltige Kieselerde von muschligem Bruch und — mitunter fettartigem — Glasglanz, welche in ihren, durch Farbe oder Farbenspiel ausgezeichnetsten Varietäten als Schmuckstein benutzt wird. Der Opal scheint ein Gemenge verschiedener Hydrate der Kieselerde und anderer zufällig beigemengter und beigemischter Stoffe, wie Eisenoxyd, Thonerde, Talk-

erde, Alkali u. s. w. zu seyn; denn zufolge verschiedener Analysen variirt der Kieselerdegehalt zwischen ungefähr 73 und 95 Proc., und der Wassergehalt etwa zwischen 3 und 12 Proc., jener anderen zufälligen Bestandtheile nicht zu gedenken. Wenn hierbei auch eine wohl nicht selten unrichtige Bestimmung des Wassergehaltes zu berücksichtigen ist, so werden jene Differenzen dadurch doch schwerlich ausgeglichen. Der gepulverte Opal hat die Eigenschaft der künstlich dargestellten amorphen Kieselerde, sich in erhitzter Kalilauge zu lösen, was bekanntlich bei der krystallinischen Kieselerde (Quarz) nicht der Fall ist. Nach der Farbe und anderen äußeren Eigenschaften unterscheiden die Mineralogen folgende Arten des Opals: edler Opal, gewöhnlich weiß oder farblos und durch sein schönes Farbenspiel in grünen, rothen, blauen und gelben Nüancen ausgezeichnet; Feuer-Opal, ein durch Eisenoxyd hyacinthroth bis honig- und weingelb gefärbter durchsichtiger Opal, mitunter roth und grün irisirend; gemeiner Opal, von verschiedener Farbe, doch nur durchscheinend bis halbdurchsichtig und ohne Farbenspiel; Halbopal, meist nur an den Kanten durchscheinend und nicht, wie die vorigen glasglänzend, sondern nur wachsglänzend; Hyalith, gewöhnlich vollkommen durchsichtig und farblos oder emailähnlich, weder lebhaft gefärbt noch Farben spielend. Der Holzopal ist ein als Versteinierungsmittel fossilen Holzes auftretender Halbopal. Ferner werden noch folgende, theils als Concretionen, theils als Ueberzüge und Sinterbildungen vorkommende opalartige Substanzen zum Opal gerechnet: Menilith, Kacholong, Jaspopal (Eisenopal), Kieselsinter und Kieselguhr. Alle Opalarten wurden, wie es den Anschein hat, auf nassem Wege gebildet, und zwar zum Theil wohl erst in ganz neuerer Zeit. An manchen Stellen der Freiburger Erzgänge — welche von neuerer Entstehung sind als die Porphyrgänge — sieht man den ehemaligen Erzgehalt fortgeführt und den Gangraum dafür mit einer Opalmasse ausgefüllt, in welcher sich mitunter noch Spuren jenes entführten Erzes auffinden lassen. Die Löslichkeit der amorphen Kieselerde in gewöhnlichem, besonders aber in kohlensäurehaltigem und erhitztem Wasser giebt uns Aufschluss über die Bildung der Opale. Die Kieselerde derselben wurde durch die Quellwässer aus zersetzten Silicaten entnommen und unter geeigneten Umständen in mehr oder weniger reinem Zustande wieder abgesetzt.

Th. S.

Opaleisenstein, Opaljaspis, Jaspopal, ein eisenoxyd-reicher Halbopal. S. Opal.

Th. S.

Opalin-Allophan. Darunter versteht man theils eine Abart des Allophan (s. d.), die auch unter dem Namen Schrötterit aufgeführt wird, theils das unter dem gebräuchlicheren Namen Kieselkupfer oder Kieselmalachit (s. d.) bekannte Mineral. Th. S.

Opaljaspis s. Opaleisenstein u. Opal.

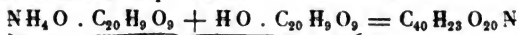
Operment s. Auripigment.

Opermentküpe s. Indigküpe.

Ophit s. Serpentin.

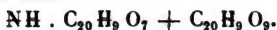
Opiammon. Binopiammon. Opianimid. Ein Product

der Metamorphose von opiansaurem Ammoniak, 1844 von Wöhler entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{19}NO_{16}$, das ist die Zusammensetzung des Opianimids, welches, analog z. B. dem Camphimid (s. d. Art. Supplem. S. 699), die Elemente enthält von saurem opiansauren Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser.



Saures opiansaures Ammoniak.

minus $4HO = C_{40}H_{19}NO_{16}$ oder $NH \cdot 2C_{20}H_9O_8$ oder vielleicht Opianimid.



Diese Verbindung entsteht leicht bei der Verdunstung von gelöstem opiansauren Ammoniak selbst in gelinder Wärme. Zur Darstellung des Opiammons wird eine Lösung von Opiansäure in Ammoniak zur Trockne verdunstet, die trockene Masse dann so lange wenig über 100° erhitzt, als sich noch der Geruch nach Ammoniak zeigt; um die letzten Spuren von löslichem Salz zu entfernen, wird sie endlich noch mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene Opiammon ist ein; vielleicht nur in Folge einer fremdartigen Beimengung, blassgelbes Pulver, welches bei 200facher Vergrößerung sich aus durchsichtigen krystallinischen Klümpchen bestehend zeigt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, aber sehr langsam; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich wieder krystallinisch ab, gemengt mit wenig Opiansäure. Für sich schmilzt es leicht, und zieht sich dann an den Gefäßwänden in die Höhe ohne zu sublimiren; stärker erhitzt, riecht es wie schmelzende Opiansäure und entwickelt einen gelben Dampf.

Mit Wasser gekocht löst das Opiammon sich langsam unter allmählicher Zersetzung auf, die Auflösung reagirt in Folge der Bildung von Opiansäure schwach sauer; wird es mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° erhitzt, so löst es sich nach und nach zu einer klaren gelben Flüssigkeit, aus der beim Erkalten Opiansäure krystallisirt, während opiansaures Ammoniak in der Lösung bleibt.

Verdünnte Säuren verändern das Opiammon selbst in der Wärme nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, die gelb gefärbte Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser, und wird milchig; wird diese Lösung dann erwärmt, so wird das Opiammon zersetzt, und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure heraus, während die Lösung Ammoniaksalz enthält.

Kaustisches Kali mit Opiammon zusammengebracht, wirkt im ersten Augenblick nicht darauf ein, bald färbt sich die Flüssigkeit jedoch gelb und enthält nun neben opiansaurem Kali das Salz einer neuen stickstoffhaltenden Säure, der Xanthopensäure (von *ξανθός*, gelb). Dieselbe Einwirkung wie kaustisches Kali, zeigt das kohlen saure Alkali.

Die Xanthopensäure ist von Wöhler entdeckt, aber noch nicht vollständig untersucht. Ihre Zusammensetzung ist nicht näher bekannt, sie enthält, nach Wöhler, den vierten Theil des Stickstoffs des Opiammons.

Zur Darstellung dieser Säure wird Opiammon mit kaustischem Kali gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; die siedendheisse gelbe Lösung, welche neben xanthopensaurem auch opiansaures Ammo-

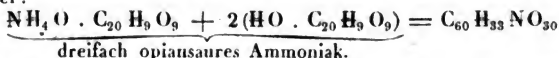
niak enthält, wird mit Salzsäure versetzt, und die noch heisse Flüssigkeit sogleich von den schön gelben Flocken der Xanthopensäure abfiltrirt; aus dem Filtrat krystallisirt Opiansäure in gelben warzenförmigen Krystallgruppen, welche auch etwas Xanthopensäure in Verbindung oder nur beigemengt enthalten.

Die gefällten schön gelben Flocken der Säure bilden nach dem Trocknen ein lebhaft citronengelbes Pulver, welches bei starker Vergrößerung krystallinisch erscheint; es ist schmelzbar und löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe.

Ein anderes Imid der Opiansäure ist das

Teropiammon.

Dieses eigenthümliche Imid ist bis jetzt nur von Anderson ¹⁾ direct aus dem Narkotin durch Salpetersäure erhalten; er nennt diese von ihm 1852 entdeckte Verbindung Teropiammon, sie enthält $C_{60}H_{29}NO_{26}$, das sind die Elemente von dreifach opiansaurem Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser:



minus $4HO = C_{60}H_{29}NO_{26} = (NH + 2C_{20}H_9O_8) + HO \cdot C_{20}H_9O_9$
d. i. eine Verbindung von Opianimid mit Opiansäurehydrat.

Zur Darstellung des Teropiammons mischt Anderson 35 Thle. Salpetersäure von 1,400 specif. Gewicht mit 100 Thln. Wasser, setzt hierzu 14 Thle. Narkotin und erwärmt die Mischung im Wasserbade gleichförmig auf 49° . Das Narkotin schmilzt zuerst zu einer gelblichen Masse, und löst sich beim Umschütteln nach und nach ohne Entwicklung von salpetriger Säure oder Kohlensäure auf. Wenn fast alles Narkotin sich gelöst hat, bildet sich ein weißlicher Niederschlag von Teropiammon, dessen Menge sehr veränderlich, aber immer im Vergleich zur angewendeten Menge von Narkotin gering ist, im günstigen Fall erscheint die Flüssigkeit erfüllt mit voluminösen krystallinischen Flocken. Die Menge des sich bildenden Teropiammons scheint von der Schnelligkeit, mit der die Oxydation stattfindet, abzuhängen. Wenn sich die Masse des Niederschlags nicht mehr vermehrt, so wird er durch Asbest abfiltrirt und in einer großen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Teropiammon in kleinen farblosen Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol, und auch schwer in Aether löslich. Salzsäure wirkt nicht verändernd auf das Teropiammon, Salpetersäure zersetzt es; concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte, die gelb gefärbte Lösung wird beim Erhitzen schön carmoisinroth. Ammoniak zersetzt es nicht; beim Kochen mit Kali entwickelt es Ammoniak, und es bildet sich opiansaures Kali.

Fe.

Opian syn. mit Narcotin.

Opianin ²⁾. Eine organische, aus dem ägyptischen Opium er-

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 187.

²⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVII, S. 207 und LXXXII, S. 319. — Journ. f. prakt. Chem., LIII, S. 431.

haltene Base, zuerst von Hinterberger 1851 untersucht, und wegen der äußeren Aehnlichkeit mit Narkotin (früher Opian) als Opianin bezeichnet.

Seine Zusammensetzung ist $C_{66}H_{86}N_2O_{21}$.

Apotheker Kugeler in Wien erhielt Opianin aus ägyptischem Opium, indem er dieses, zur Darstellung von Morphinum, mit Wasser auszog, den wässerigen Auszug mit Ammoniak fällte, den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol etwas auswusch, ihn darauf in kochendem Alkohol löste, und die Lösung durch Thierkohle entfärbte. Beim Erkalten scheiden sich Morphinkrystalle aus, gemengt mit Opianin, welches durchaus das Ansehen des Narkotins hat; durch Umkrystallisiren erhält man das Opianin rein.

Diese Base krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in farblosen durchsichtigen, diamantglänzenden Krystallen, welche dem orthotypen System angehören (nach Schabus); aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, stellt sie ein weißes zartes Pulver dar. Das Opianin ist geruchlos, es ist unlöslich in Wasser; es löst sich nur wenig in kochendem Weingeist, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab; die alkoholische Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter, und reagirt alkalisch; bei Zusatz von fixen oder flüchtigen Alkalien scheidet sich die Base daraus ab. Das Opianin verändert sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°. Es löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure verändert es nicht; mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure giebt damit eine blutrothe Lösung, die beim Stehen lichtgelb wird.

Nach Versuchen von Hinterberger an Katzen zeigt das Opianin die gleichen narkotischen Wirkungen und in ähnlichem Grade auf den thierischen Organismus wie das Morphin.

Das Opianin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, aus deren Lösungen es durch fixe und flüchtige Basen in weißen Flocken gefällt wird. Das salzsaure Opianin verbindet sich mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid zu krystallinischen Doppelverbindungen.

Das salzsaure Opianin-Platinchlorid zersetzt sich bei Ueberschuss von Platinchlorid leicht.

Das salzsaure Opianin-Quecksilberchlorid: $C_{66}H_{86}N_2O_{21} \cdot HCl + HgCl$, wird als voluminöser weißer Niederschlag erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung von salzsaurem Opianin in Wasser gelöstes Quecksilberchlorid hinzufügt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet, und in einem Gemenge von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salzsäure gelöst; diese Lösung giebt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser jedes Mal eine Trübung, welche anfangs beim Umschütteln wieder vollständig verschwindet; sobald die Flüssigkeit hierbei nicht mehr ganz klar wird, wird sie schwach erwärmt, und die dadurch wieder klar gewordene Flüssigkeit bleibt dann 24 Stunden ruhig stehen; es scheidet sich so die Doppelverbindung in concentrisch vereinigten Krystallnadeln wieder ab, deren Menge bei längerem Stehen noch zunimmt. Das Salz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Fe.

Opiansäure. Eine schwache Säure, welche durch Oxydationsprocesse aus Narkotin (früher als Opian bezeichnet) erhalten wird; 1842 von Liebig und Wöhler entdeckt, später von Wöhler weiter untersucht. Wöhler gab der Säure die Formel: $H.O.C_{20}H_8O_9$, welche

auch von Blyth gefunden wurde, Berzelius und später Laurent nahmen in der Säure 1 Aeq. Wasserstoff mehr an, was selbst mit Wöhler's Analysen besser stimmt, sowie besonders die Zerlegung des Narkotins in Cotarnin und Opiansäure besser erklärt; diese Säure ist dann $\text{HO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_9 \text{O}_9$; 1 Aeq. Narkotin ($\text{C}_{46} \text{H}_{25} \text{NO}_{14}$) zerfällt demnach unter Aufnahme von 4 O in Cotarnin ($\text{C}_{26} \text{H}_{13} \text{NO}_6$) und Opiansäure ($\text{HO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_9 \text{O}_9$) und 2 H O. Die zuerst von Berzelius aufgestellte Formel ist endlich auch durch die neuesten Untersuchungen von Anderson¹⁾ bestätigt. Freilich ist hierbei immer nicht das oft gleichzeitige Auftreten von Kohlensäure erklärt, welches wahrscheinlich jedoch erst durch eine secundäre Zersetzung erfolgt. Zwei Aequivalente Wasser der Opiansäure selbst lassen sich durch schwellige Säure (in der opianschwelligen Säuren, s. d. Art.) oder durch Schwefelwasserstoff (in der Sulfopiansäure, s. Verwandlungen der Opiansäure) ersetzen. Nach Wöhler enthält die Opiansäure daher das Radical $\text{C}_{20} \text{H}_7 \text{O}_7$, welches in der wasserfreien Opiansäure mit 2 H O, in der opianschwelligen Säure mit 2 SO_2 , in die Sulfopiansäure mit 2 HS verbunden ist.

Zur Darstellung von Opiansäure wird Narkotin in einem bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure gelöst, mit fein geriebenem Braunstein versetzt und damit zum Sieden erhitzt; es zeigt sich sogleich eine Einwirkung, die Flüssigkeit färbt sich, und Kohlensäure wird in geringer Menge entwickelt. Es wird mit dem Kochen fortgefahren, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, und zuletzt wird die siedende Lösung, welche noch Säure und Braunstein im Ueberschuss enthalten muss, abfiltrirt; sie erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von unreiner Opiansäure. Dieser wird auf ein Filter gebracht, ausgedrückt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann gereinigt, entweder durch Auflösen in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, oder durch Lösen in unterchlorigsaurem Natron, welche Lösung nach und nach mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird; die so erhaltenen Opiansäurekrystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (Liebig und Wöhler).

Wird Narkotin in Salzsäure gelöst, mit mehr als doppelt so viel Platinchlorid versetzt, als zum Füllen der Base nothwendig ist, und die Mischung zuletzt bis zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Masse zuerst orange, dann bald dunkelroth, und das dunkel gewordene Platinsalt schmilzt. Wird die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann filtrirt, so krystallisirt aus dem Filtrat beim Erkalten unreine Opiansäure, von der auch noch beim weiteren Abdampfen der Mutterlauge erhalten wird; durch Umkrystallisiren wird die Säure rein erhalten (Blyth). Durch längeres Sieden von Narkotin mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd geht es, nach Marchand, auch in Opiansäure über (vergl. Bd. V, S. 501). Auch durch Einwirkung von heisser verdünnter Salpetersäure auf Narkotin bildet sich neben Cotarnin, Hemipiansäure und Opianyl häufig Opiansäure (Anderson) (vergl. den Art. Opianyl).

Die Opiansäure krystallisirt in farblosen, feinen schmalen und dünnen Prismen, welche häufig zu voluminösen concentrisch-strahligen Massen vereinigt sind; sie schmeckt etwas bitter und reagirt schwach sauer; sie löst sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser, so zwar

¹⁾ Annalen der Chem. und Pharm. LXXXVI, S. 193.

dass eine siedend gesättigte Lösung beim Erkalten fast erstarrt; sie ist auch in Alkohol und Aether löslich. Die Säure schmilzt bei $+140^{\circ}$; in einer Retorte erhitzt, zieht sie sich an den Wänden des heißen Gefäßes in die Höhe und destillirt so über, ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft stark erhitzt, verbreitet die Säure Dämpfe von gewürzhaftem vanilleähnlichen Geruch, ähnlich wie Narkotin sie giebt; der Dampf ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme.

Verwandlungen der Opiansäure. 1) Durch Wärme. Die Opiansäure erleidet beim Schmelzen, ohne an Gewicht zu verlieren, eine eigenthümliche Veränderung; die geschmolzene Masse bleibt noch stundenlang nach dem Erkalten durchsichtig und weich wie Terpentin; nur allmählig erhärtet sie von der Oberfläche aus, und wird von der Oberfläche anfangend milchweiss, ohne dass sich hierbei eine krystallinische Textur wahrnehmen lässt. Die geschmolzene Opiansäure hat genau die Zusammensetzung der krystallisirten, sie ist aber unlöslich in Wasser und Alkohol und selbst in verdünnten Alkalien; in kaustischer Kalilauge löst sie sich beim Sieden allmählig auf. Wird die geschmolzene Opiansäure mit Wasser übergossen, so wird sie milchweiss, und beim Erhitzen damit verwandelt sie sich in eine weisse erdige Masse, während sich nur ein kleiner Theil der Substanz löst, der sich beim Erkalten in Form von Flocken abscheidet; diese Flocken zeigen bei 200facher Vergrößerung Krystalle von zweierlei Form, vierseitige Prismen und palmenzweigartig vereinigte Nadeln. Danach lässt sich annehmen, dass die geschmolzene Opiansäure nicht isomer mit dem Opiansäurehydrat ist, sondern wahrscheinlich zweierlei Körper enthält, welche zusammengekommen die Zusammensetzung der Opiansäure haben.

2) Durch Chlor. Wird Opiansäure in einem Strom von Chlorgas geschmolzen, so entstehen Dämpfe von Salzsäure und Wasser; es bildet sich eine amorphe gelbrothe Masse, welche sich mit gelbrother Farbe in Alkohol löst; beim Erkalten scheidet sie sich grösstentheils wieder ab; die rückständige Lösung wird durch Wasser gefällt, und beim Erhitzen bildet die abgeschiedene Masse ein braunes Harz, welches bei höherer Temperatur schmilzt unter Verbreitung eines Geruchs nach Myrrhe, und beim stärkern Erhitzen an der Luft brennt unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen.

3) Durch schweflige Säure. Wird Opiansäure in der Wärme in wässriger schwefliger Säure gelöst, so scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr ab; beim Verdampfen der Lösung bleibt dann ein neuer Körper, die opianschweflige Säure, krystallinisch zurück; dieser Körper ist Opiansäure, in welchen 2 Aeq. Wasser ersetzt sind durch 2 Aeq. schweflige Säure (s. den Art. Opianschweflige Säure).

4) Durch Schwefelwasserstoffgas. In der Kälte wirkt Schwefelwasserstoffgas auf Opiansäure nicht ein; leitet man das Gas in eine siedende Lösung derselben, so ist auch keine Einwirkung bemerkbar; lässt man es auf eine bis zu 70° erwärmte Lösung einwirken, so trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein Körper vom Ansehen des präcipitirten Schwefels ab; dieser Körper ist die Sulfopiansäure, eine Verbindung, in welcher 2 Aeq. Wasser der Opiansäure durch 2 Aeq. Schwefelwasserstoff ersetzt sind, oder wenn man will, 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel. Die Zusammensetzung dieser von Wöhler entdeckten Verbindung ist: $\text{H O} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_7 \text{O}_7 + 2 \text{H S}$ oder $\text{H O} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_9 \text{O}_7 \text{S}_2$.

Zur vollständigen Umwandlung der Opiansäure in Sulfopiansäure

muss das Schwefelwasserstoffgas mehrere Tage lang auf die 70° warme Lösung einwirken. Um die neue Säure krystallinisch zu erhalten, darf die Flüssigkeit nicht so weit erhitzt seyn, dass sie schmelzen könnte; der pulvrige Niederschlag wird dann in warmem Alkohol gelöst, beim langsamen Verdunsten bleibt die Säure in feinen gelben Prismen zurück. Diese schmelzen unter 100°, bei der Temperatur des siedenden Wassers werden sie vollständig flüssig, und bilden ein klares blassgelbes Oel, welches nach dem Erkalten zu einer amorphen, schwefelgelben, durchsichtigen Masse erstarrt. Diese entsteht auch beim Kochen der Sulfopiansäure mit Wasser nach dem Erkalten; sie löst sich in Alkohol und bleibt selbst beim freiwilligen Verdunsten desselben wieder amorph zurück. Die Sulfopiansäure erleidet beim Schmelzen also eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Ueber 100° zersetzt sich die Säure, es bildet sich ein starker schwefelgelber Rauch, der sich beim Abkühlen zu feinen gelben Nadeln condensirt, welche sich in Wasser nicht lösen, in Alkohol aber löslich sind. Stark erhitzt lässt sich die Sulfopiansäure entzünden, und brennt unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Die Alkalien lösen die amorphe Sulfopiansäure, aus der gelb gefärbten Lösung scheiden Säuren sie ab, indem die Masse das Ansehen einer gelben Emulsion erhält, wobei sich aber kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Beim längeren Stehen einer Lösung von Sulfopiansäure in überschüssigem Alkali bildet sich alkalisches Metallsulfuret; daher ist es bis jetzt nicht gelungen, die Salze der Säure rein zu erhalten.

Die Lösung von Sulfopiansäure in Ammoniak wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt; der voluminöse braungelbe Niederschlag wird in der Flüssigkeit bald braunschwarz; beim Sieden damit bildet sich sogleich schwarzes Schwefelblei. — Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Sulfopiansäure ein bräunlich gelber Niederschlag aus, der sich in der Flüssigkeit bald in braunschwarzes Schwefelsilber verwandelt; rasch abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, lässt er sich auf Papier schon schmelzen, wobei er sein Gewicht nicht ändert, und beim Verbrennen hinterlässt er Schwefelsilber.

Wird die Sulfopiansäure mit Einfach-Schwefelammonium versetzt, und damit gekocht, um den Ueberschuss der Base zu verjagen, so bilden sich auf Zusatz von Blei- oder Silbersalz wieder die oben beschriebenen Niederschläge, welche Sauerstoffsalze sind; darin liegt ein Beweis dafür, dass die Sulfopiansäure nicht das Sulfid eines organischen Radicals ist.

Das Verhalten der krystallinischen Sulfopiansäure gegen Basen ist noch nicht untersucht.

5) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. Wird Opiansäure bis zur Sättigung in siedendem Wasser gelöst, mit Bleihyperoxyd vermischt und dann tropfenweise Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich durch Oxydation der Opiansäure die Hemipiansäure (s. d. Art. Bd. III, S. 849), welche von Wöhler entdeckt und in der angegebenen Weise dargestellt wird, von Anderson ¹⁾ in neuester Zeit aber auch als Oxydationsproduct des Narkotins durch Salpetersäure erhalten worden ist; aus dessen Untersuchungen dem früher (Bd. III, S. 849.) Mitgetheilten noch Folgendes zuzufügen ist.

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 194.

Die Hemipinsäure bleibt in der Mutterlauge von Oxydation des Narkotins mit Salpetersäure, nachdem Teropammonium, Cotarnin, Opianyl und Opiansäure abgeschieden; durch Fällen der Mutterlauge mit essigsaurem Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags von hemipinsaurem Bleioxyd und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoffgas wird die Säure rein erhalten; sie ist nach Anderson zweibasisch, daher $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10}$, wodurch ihre Beziehungen zu Opianyl ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8$) und Opiansäure ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_9$) einfacher werden. Die Säure bildet saure oder einbasische, und neutrale oder zweibasische Salze.

Saures hemipinsaures Aethyloxyd (Aetherhemipinsäure): $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10}$. Diese Verbindung bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten voluminösen Nadeln, reagirt stark sauer, schmilzt bei $132^\circ, 2$, in kaltem Wasser ist sie wenig löslich, etwas mehr in siedendem; mit wenig Wasser gekocht, wird sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen voluminösen braunen Niederschlag, sie fällt aber nicht die Blei- und Silbersalze. Kali löst die Aetherhemipinsäure leicht auf und zersetzt sie beim Kochen.

Hemipinsaures Kali, saures: $\text{KO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10} + 5\text{HO}$. Es krystallisirt in dicken sechsseitigen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Die Lösungen reagieren stark sauer. Bei 100° gehen die 5 Aeq. Krystallwasser fort.

Das neutrale hemipinsaure Kali ist sehr leicht löslich in Wasser, und schwierig krystallisirbar.

Hemipinsaures Silberoxyd: $2\text{AgO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10}$. Ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Fa.

Opiansaure Salze. Nur einige opiansaure Salze sind von Wöhler dargestellt und untersucht. Die siedend gesättigte wässrige Lösung der Opiansäure zersetzt die kohlensauen Salze von Baryt, Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd, und bildet mit diesen Basen lösliche und krystallisirbare Salze.

Opiansaures Aethyloxyd: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_9$. Diese Verbindung bildet sich, wenn eine warme alkoholische Lösung von Opiansäure mit schwefligsaurem Gas gesättigt wird. Beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt der Aether in weißen, zu Bündeln und kugelförmigen Massen vereinigten Prismen. Beim Behandeln der weingeistigen Lösung von Opiansäure mit Salzsäuregas, bildet sich, nach Wöhler, kein Aether, und beim Verdunsten bleibt unverändert Opiansäure zurück; Anderson erhielt ein Mal mit der alkoholischen Lösung von opiansaurem Kali auf Zusatz von Salzsäure diesen Aether ¹⁾.

Das opiansaure Aethyloxyd ist geruchlos und von schwach bitterlichem Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf; beim Erhitzen schmilzt es leicht (bei 92° nach Anderson), und erstarrt beim Erkalten, wobei es sich sehr stark zusammenzieht, zu einer weißen, strahligen, wawellitartigen Masse; stark über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bleibt der Aether längere Zeit weich und amorph und erstarrt erst später. Zwischen zwei Uhrgläser erhitzt, sublimirt sich die Verbindung; beim Erhitzen in einer Retorte, zieht

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 193.

sich die Masse an den Glaswänden in die Höhe. Der Aether verträgt eine hohe Temperatur, ehe er sich zersetzt, der Dampf lässt sich entzünden.

Wird opiansaures Aethyloxyd mit Wasser auf 100° erhitzt, so schmilzt es zu einem klaren schweren Oel; beim fortgesetzten Sieden wird es zerlegt in Opiansäure und Alkohol; dieselbe Zersetzung geht leichter bei Einwirkung concentrirter Kalilösung vor sich.

Opiansaures Ammoniak. Dieses Salz ist schwierig rein zu erhalten, indem es sich leicht zersetzt; ist nur ein Mal von Wöhler rein und in großen tafelförmigen Krystallen erhalten, indem er eine gesättigte Lösung von Opiansäure in Ammoniak mit Alkohol versetzte und der freiwilligen Verdunstung überließ.

Die Opiansäure absorbt Ammoniakgas unter Erhitzung; in flüssigem Ammoniak zerfließt sie augenblicklich; die Lösung giebt selbst nach dem freiwilligen Verdunsten kein krystallisirtes Salz, sondern es bleibt eine durchsichtige amorphe Masse, welche mit Wasser übergossen, milchweiß wird und sich nur theilweise löst, indem ein weißer Körper zurückbleibt, das Opiammon (s. d. Art.).

Opiansaurer Baryt. Der opiansaure Baryt krystallisirt aus der wässerigen Lösung in strahlig vereinigten Prismen. er enthält 2 Aeq. oder 6 Proc. Krystallwasser, und verwittert in der Wärme.

Opiansaures Bleioxyd. Es krystallisirt in glänzenden und durchsichtigen Krystallen, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und auch in Alkohol; das gewöhnliche Salz enthält 5,45 Proc. oder 2 Aeq. Krystallwasser; aus warmen Lösungen krystallisirt es oft wasserfrei. Das wasserhaltende Salz giebt erst bei 130° einen Theil des Krystallwassers ab; bei 150° schmilzt es; bei 180° fängt es an sich zu zersetzen.

Opiansaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_9 + \text{HO}$. Dieses Salz bildet kurze durchsichtige Prismen, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben, wie es scheint in Folge der Einwirkung des Lichts, bei fortgesetzter Einwirkung färbt es sich jedoch nicht dunkler. Das Salz enthält Krystallwasser, welches nahe bei 100° fortgeht, wobei es undurchsichtig wird; bei 200° schmilzt es und bildet, indem es sich zersetzt, eine dunkelgrüne, metallglänzende Flüssigkeit, welche später eine dunkelrothe Metallfarbe annimmt, und endlich metallisches Silber zurücklässt.

Fe.

Opianschweflige Säure. Ein Zersetzungsproduct der Opiansäure durch Einwirkung von schwefliger Säure, 1844 von Wöhler entdeckt. — Die Säure enthält die Elemente von Opiansäure, in welcher statt 2HO 2 Aeq. schwefliger Säure enthalten sind. $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_9$ ist Opiansäure; $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_7 + 2\text{SO}_2$ ist opianschweflige Säure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Opiansäure in wässriger, schwefliger Säure durch Sieden gelöst; beim Erkalten scheidet sich nur die Opiansäure ab, wenn ein Ueberschuss derselben angewandt war, oder wenn die Flüssigkeit nicht lange genug erhitzt wurde. Die Lösung schmeckt eigenthümlich bitter mit einem süßlichen Nachgeschmack; bei gelinder Verdunstung, scheidet sich opianschweflige Säure als eine fein krystallinische, geruchlose Masse ab, welche nur bei anhängender Schwefelsäure etwas feucht erscheint. Mit Was-

ser übergossen, werden die Krystalle zum Theil zerlegt; die Lösung enthält freie schweflige Säure, wie der Geruch zeigt, und etwas unveränderte opianschweflige Säure; und der milchweisse Rückstand ist Opiansäure.

Wird in eine Auflösung von opianschwefligsaurem Salz Chlorgas geleitet, so fängt erst nach längerer Einwirkung die Bildung von schwefelsaurem Salz an, und die Umwandlung erfolgt immer nur unvollständig. Wenn man die an Basen gebundenen Säuren mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich kein schwefelsaures Salz, vielleicht weil eine gepaarte Schwefelsäure entsteht, die noch nicht weiter untersucht ist. Erst beim Schmelzen mit salpetersauren Alkalien wird die schweflige Säure der Verbindung vollständig zu Schwefelsäure oxydirt.

Opianschwefligsaure Salze werden leicht direct erhalten, wenn die frisch bereitete, noch überschüssige schweflige Säure enthaltende, opianschweflige Säure mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt wird; diese Salze lösen sich in der Flüssigkeit unter Aufbrausen, und es bilden sich krystallisirbare opianschwefligsaure Salze.

Opianschwefligsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Salz krystallisirt in farblosen rhomboëdrischen Tafeln, es löst sich langsam in Wasser; erst bei 140° verliert es alles Krystallwasser, es wird dadurch milchweiss und fängt an sich zu zersetzen.

Opianschwefligsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 2\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Es bildet farblose, stark glänzende, vierseitige Prismen mit zwei breiten Seitenflächen und zweiflächiger Zuspitzung, so dass die Krystalle sechseitige Tafeln sind. Es ist luftbeständig; bei 100° wird es milchweiss ohne zu zerfallen und färbt sich dann am Licht gelb; bei 130° verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers; erst bei 170° wird es wasserfrei, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen, wie die gelbe Farbe und der Geruch zeigen; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es unter Entwicklung von schwefliger Säure. Fe.

Opianyl nennt Anderson¹⁾ ein von ihm 1853 entdecktes Zersetzungsproduct des Narkotins bei Einwirkung von Salpetersäure. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8$ und kann daher als ein niedrigeres Oxyd der Opiansäure ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$) angenommen werden, oder als das Radical derselben, welches durch Aufnahme von 2 O in Opiansäurehydrat übergeht.

Das Opianyl bildet sich nicht immer bei Einwirkung von Salpetersäure auf Narkotin, es scheint, dass es besonders bei langsam vor sich gehender Oxydation entsteht; die genaueren Umstände, unter welchen es entsteht, sind aber so wenig erforscht, dass seine Darstellung nicht immer gelingt.

Wird das Gemenge von 35 Thln. Salpetersäure, von 1,400 specif. Gewicht, mit 100 Thln. Wasser verdünnt, mit 14 Thln. Narkotin zusammengebracht und bei einer Temperatur von 49° erhalten, so scheidet sich bald Teropiammon (s. den Art. bei Opiammon) ab; nachdem dessen Bildung aufgehört hat, wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Kali übersättigt, wobei sich Cotarnin als ein krystallinisches Pulver absetzt; das alkalische Filtrat wird nun etwas eingedampft, worauf salpetersaures Kali auskrystallisirt; die Mutterlauge wird mit Alkohol be-

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharm. LXXXVI, 3, 189.

handelt, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure übersättigt, wobei sich dann Opianyl mit Opiansäure und Hemipinsäure abscheidet. Dieser Niederschlag wird nun mit einer großen Menge Wasser zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen dieser Lösung krystallisirt zuerst das Opianyl heraus, und nur wenn zu wenig Wasser vorhanden ist, krystallisirt die Opiansäure gleichzeitig.

Das Opianyl krystallisirt in langen farblosen Nadeln, es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heißem Wasser etwas löslicher. Es löst sich in Alkohol und in Aether. Für sich schmilzt es bei 100° und erstarrt bei $104,5^{\circ}$. Es löst sich schon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, die farblose Lösung wird beim Erwärmen schön roth. Kochende Salpetersäure zersetzt das Opianyl; Schwefelwasserstoffgas zeigt keine Einwirkung darauf; es löst sich in wässerigem Kali oder Ammoniak, aber nicht mehr als in reinem Wasser; mit Metalloxyden verbindet es sich nicht.

Wird Opianyl mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist, gekocht, so schmilzt es unter der Flüssigkeit zusammen, möglicherweise indem sich hier ein Hydrat bildet. Ein solches Opianylhydrat, $C_{20}H_{11}O_9$ oder $C_{20}H_{10}O_8 \cdot H_2O$, erhielt Anderson einmal direct aus Narkotin, ohne es indess wieder erzeugen zu können; es zeigte die meisten Eigenschaften wie Opianyl, hatte aber eine abweichende Zusammensetzung und schmolz schon bei 96° . Bei 100° nahm es nicht an Gewicht ab.

Fe.

Opianylwasserstoff. Das Narkotin zerfällt bei der Oxydation in Cotarnin und Opiansäure, Opianyl oder Hemipinsäure. Zieht man von der Zusammensetzung des Narkotins ($C_{46}H_{35}NO_{14}$) die Elemente des Cotarnins ($C_{26}H_{18}NO_6$) ab, so bleibt als Rest $C_{20}H_{12}O_8$. Es ist offenbar, dass dieser Körper durch Entziehung von Wasserstoff sich zuerst in Opianyl ($C_{20}H_{10}O_8$), dann unter Aufnahme von Sauerstoff in Opiansäure ($C_{20}H_{10}O_{10}$), und durch weitere Oxydation in Hemipinsäure ($C_{20}H_{10}O_{12}$) umwandelt. Diesen im Narkotin mit Cotarnin vereinigten Körper $C_{20}H_{12}O_8$ kann man auch als eine Wasserstoffverbindung des Opianyls ($C_{20}H_{10}O_8$) betrachten; und deshalb bezeichnet Anderson ihn als Opianylwasserstoff; er konnte ihn aber nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Opianyl darstellen, noch durch Gährung aus dem Narcotin abscheiden.

Fe.

Opium. Dieses sehr schätzbare und schon lange in Gebrauch gewesene Arzneimittel ist der eingetrocknete Milchsaft aus den unreifen Samenkapseln des Schlafmohns (*Papaver somniferum*), einer sehr verbreiteten Pflanze, welche eigens zum Zweck der Opiumgewinnung cultivirt wird. Man hat zwar mit der Bereitung von Opium auch in den meisten Ländern von Europa, in Schweden, England, Frankreich, Deutschland, Italien und Griechenland Versuche gemacht, allein wenn auch hier und da, vielleicht durch besondere Sorgfalt im Anbau der Pflanze und in Behandlung des daraus erhaltenen Milchsaftes ein gutes Resultat erzielt wurde, so scheint doch im Ganzen dazu ein wärmeres Klima erforderlich zu seyn. Es sind gewisse Länderstriche in Kleinasien, in Aegypten und Indien, wo die Gewinnung des Opiums im Großen und mit Vortheil betrieben wird. Vielleicht wird auch Algier mit der Zeit ein gutes Opium in größerer Menge liefern. Von der Mohnpflanze

existiren übrigens mehrere Varietäten: mit weissen, schwarzen und blauen Samen, mit runden und länglichen Samenkapseln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der blausamige und der mit birnförmigen Kapseln zur Opiumgewinnung am besten ist.

Das Verfahren bei der Bereitung des Opiums ist folgendes: bald nach dem Abfallen der Blumenblätter, wenn die Samenkapsel noch grün ist, macht man mit einem aus drei parallel laufenden Klingen bestehenden Messer oder mit einem anderen passenden Instrumente horizontale Einschnitte in dieselbe, mit der Vorsicht, dass nur die Oberhaut verletzt wird. Tiefere Einschnitte würden das Absterben der Kapsel und den Verlust des Samens zur Folge haben, welchen man im folgenden Jahre theils zur Aussaat, theils zur Gewinnung des Oels benutzt. Den nach Verletzung der Kapsel hervordringenden weissen Saft lässt man über Nacht austrocknen und kratzt ihn am folgenden Morgen, wo er schon einige Consistenz erhalten und sich gebräunt hat, mit einem stumpfen Messer ab, wobei absichtlich oder unabsichtlich ein Theil der Epidermis mit abgeschabt wird, knetet die Masse unter Zusatz von Wasser oder, wie Texier angiebt, mit Speichel und bildet daraus rundliche Kuchen oder Brode, die man weiter eintrocknen lässt. Nach Belon unterbleibt in mehreren Gegenden Kleinasiens das Kneten, weshalb man nachher in den trockenen Kuchen noch einzelne Tropfen oder Thränen erkennen kann. Um das Zusammenkleben der noch nicht völlig trockenen Brode zu verhindern, umgiebt man sie einzeln mit den Stängel- und Blumen-Blättern des Mohns oder einer Ampferart, sowie auch mit den Samen der letzteren und bringt sie alsdann in den Handel.

Es kommen mehrere Sorten von Opium im Handel vor.

a) Türkisches Opium. Es wird im Innern von Kleinasien, etwa zehn Tagereisen weit von Smyrna bereitet und ist ein Monopol der türkischen Regierung, an welche es entweder in Smyrna oder in Constantinopel abgeliefert werden muss, weshalb auch die Benennungen »Smyrnaisches und Constantinopolitanisches Opium« vorkommen. Was sich bei der Ablieferung nicht als gut erweist, wird ausgeschossen und anderweitig abgesetzt. Das türkische Opium ist gewöhnlich in Rumex-samen, zuweilen auch in Blätter eingehüllt und bildet rundliche Brode von verschiedenem Gewicht, von einigen Unzen bis zu mehreren Pfunden. Es hat anfangs besonders im Innern noch Pillenconsistenz und trocknet allmählig so weit ein, dass es mit dem Hammer in Stücken geschlagen werden kann, die indess immer noch eine gewisse Zähigkeit haben. Die Farbe desselben ist im Innern gleichförmig gelbbraun, beim Trocknen allmählig dunkler werdend. Der Bruch ist mattglänzend und glatt. Beim Zerreiben giebt das türkische Opium ein gelbbraunes Pulver, welches an der Luft etwas dunkler wird. Der Geschmack ist bitter, der Geruch, besonders der noch weichen Stücke, eigenthümlich narkotisch. Mit Wasser giebt das türkische Opium eine klare, braune, sauer reagierende Auflösung und hinterlässt dabei eine schmutzig graubraune Masse, die wie coagulirt aussieht. Ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug trübt sich auf Zusatz von mehr Wasser und scheidet eine harzförmige Substanz ab. Alkohol löst vom türkischen Opium noch mehr auf als Wasser. Die wässerige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien sowie von Gallusinfusion gefällt; so auch von Chlorcalcium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei. Im sehr verdünnten Zustande färbt sie sich mit Eisenchlorid roth.

b) Aegyptisches Opium. Diese Sorte soll in Constantinopel häufig aus Smyrnaer Opium umgearbeitet und dabei nicht selten mit Gummi versetzt werden. Es bildet gleichfalls rundliche, mehr oder weniger plattgedrückte Kuchen von 2 — 12 Unzen, die aber nie mit Rummexsamen, sondern mit Blättern bekleidet sind, an denen oft noch die Mittelrippe erkennbar ist und durch welche die Opiummasse hindurchschimmert. Diese hat die Farbe der Leberaloe und ist gleichmäßig trocken, so dass man sie leicht zerschlagen kann. Der Bruch ist muschlig, wachsglänzend, der Geschmack wie beim Smyrnaer Opium, der Geruch aber schwächer. Mit Wasser giebt es eine wenig gefärbte Auflösung, die sich gegen Reagentien ebenso verhält, wie die des türkischen Opiums.

c) Persisches Opium. Dieses Opium kommt, dem Lakritzen ähnlich, in cylindrischen Stangen vor, welche etwa eine Unze wiegen und mit Papier umwickelt sind. Es ist leberfarbig, von gleichmäßiger Consistenz und riecht unangenehm muffig narkotisch. An der Luft wird es weich.

Diese Sorte ist selten im Handel und scheint auch keinen besonderen Werth zu haben.

d) Ostindisches Opium, bengalisches oder Opium von Malwa. Diese Sorte ist bislang wenig nach Europa gekommen, weil sie von Ostindien größtentheils nach China geht, wo sie von den Opiphagen und Opiumrauchern in ungeheuren Quantitäten consumirt wird. Das ostindische Opium wird in Bengalen, Bahar und Benares bereitet, zum Theil unter Beaufsichtigung der Regierung, und scheint von sehr verschiedener Beschaffenheit zu seyn. Die meisten Proben desselben stimmen darin überein, dass sie sehr dunkel gefärbt, oft sehr hart sind. Form und Gröfse der Brode ist variabel, ebenso die Umhüllung, die bald aus mehr oder weniger dichten Schichten von Blättern besteht, bald ganz fehlt. Auch der Geruch ist abweichend, er erinnert an Rauch, weshalb man vermuthen darf, dass das Opium zum Theil über Feuer getrocknet wird. Merck hat ein indisches Opium verarbeitet, welches sich in Wasser fast ohne Rückstand auflöste und in Glimmerblättchen gehüllt war.

Das Opium ist sehr der Verfälschung unterworfen. Man bereitet nämlich aus der ganzen Mohnpflanze durch Auspressen und Eintrocknen des Saftes ein Extract, welches dem echten Opium beigemischt, wo nicht ganz und gar dafür ausgegeben wird. Oder man bringt Opium zum Verkauf, welches durch Ausziehen mit Wasser den größten Theil der wirksamen Stoffe eingebüßt hat, oder endlich kommen auch allerhand fremdartige Zusätze vor, als Thon, Gummi, Stärke, Reismehl, verschiedene fette Oele u. s. w. Bei einem so wichtigen Arzneimittel ist daher eine Prüfung, nicht nur der äußeren Beschaffenheit nach, sondern auch auf die Bestandtheile unerlässlich. Wie eine solche anzustellen, wird weiter unten folgen.

Das Opium ist für den Chemiker eine wahre Fundgrube interessanter Entdeckungen gewesen. Fast bei jeder veränderten Methode der Untersuchung hat man neue, chemisch wohl charakterisirte Stoffe entdeckt und selbst jetzt sind die Acten hierüber noch nicht geschlossen. Die bislang dargestellten und aufgefundenen Körper sind folgende:

Namen der Substanz:		Namen des Entdeckers:	
Narkotin (Opian)	Alkaloid.	Derosne	1804.
Morphin	desgl.	Sertürner	1804.
Codein (Papaverin)	desgl.	Robiquet	1833.
Pseudomorphin	desgl.	Pellétier	1835.
Thebain (Paramorphin)	desgl.	{ Pellétier und Couërbe	1835.
Papaverin	desgl.	Merck	1840.
Opianin	desgl.	Hinterberger	1851.
Narcein	indifferent.	Pellétier	1833.
Mekonin	desgl.	Dubanc.	1836.
Porphyroxin	desgl.	Merck	1837.
Mekonsäure	desgl.	Sertürner	1804.
Opiumsäure (ölige Säure)		Pellétier	1833.
Braune Säure		Pellétier	1833.
Harz			
Cerain			
Eiweiss			
Kautschuk			
Gummi			
Pflanzenfaser			
Flüchtiger Riechstoff			

Von unorganischen Substanzen: Kali, Ammoniak, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kiesel-erde, Chlor.

Das Verhältniss dieser Stoffe zu einander ist wechselnd, selbst in einer und derselben Opiumsorte, wie sich aus den weiter unten angeführten Analysen ergibt. Es mag dies, abgesehen von den absichtlichen Verfälschungen, von verschiedenen Umständen herrühren: von der ungleichen Bereitungsart, von der Anwendung verschiedener Spielarten der Mohnpflanze, von dem Einflusse, welchen der Boden und das Klima auf dieselbe üben, so wie von dem Grade der Entwicklung, zu welchem sie gediehen ist. Dieser letztere Umstand scheint von besonderer Wichtigkeit zu seyn, da die Erfahrung gelehrt hat, dass sich in den reifen Mohnköpfen von den wirksamen Stoffen des Opiums wenig oder nichts mehr findet. Wenn Morphin in Menge vorhanden ist, so pflegt vom Narkotin um so weniger da zu seyn; findet sich viel Codein, so erhält man um so weniger Morphin. Eben so scheinen sich Narcein und Narcotin gegenseitig zu ergänzen, wie denn auch Schwefelsäure und Mekonsäure in solchem Verhältniss zu einander stehen. Robiquet hat Massen von Opium verarbeitet, die statt der Mekonsäure blofs Schwefelsäure enthielten. Pseudomorphin, Papaverin, Opianin und Porphyroxin kommen vielleicht nicht in jedem Opium vor, oder doch nur in verschwindend kleiner Menge. Der Werth des Opiums beruht hauptsächlich auf dem Gehalte an Morphin, von dem, der Erfahrung nach, die arzneiliche Wirkung vorzüglich abhängt. In der Regel beschränkt sich daher die Prüfung des Opiums auf die Bestimmung dieses Körpers. Letztere kann auf sehr verschiedene Weise angestellt werden.

Nach Merck kocht man eine halbe Unze Opium erst mit 8, dann 4 Unzen Branntwein aus, filtrirt und dampft das Filtrat nach Zusatz von 2 Drachmen kohlensaurem Natron zur Trockne ab. Der braune Rückstand wird in einem hohen Glascyliner mit Wasser aufgeweicht, die

braune Auflösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit etwas Wasser gewaschen, dann aber mit kaltem Alkohol von 0,85 specif. Gewicht eine Stunde in Berührung gelassen. Man bringt alles auf ein Filter, wäscht mit Alkohol nach und löst dann den Niederschlag in einer halben Unze destillirtem Essig auf, der mit gleich viel Wasser verdünnt ist, filtrirt, wäscht mit einer halben Unze desselben sauren Wassers nach und schlägt aus dem Filtrat das Morphin unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe durch Ammoniak nieder, wovon man einen kleinen Ueberschuss anwendet. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Von gutem Opium muss das Loth 30 — 40 Gran Morphin liefern.

Duflos versetzt den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Opiums mit $\frac{1}{8}$ vom Gewicht desselben an gepulvertem zweifach kohlensaurem Kali und lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden stehen, dann wird sie von dem gefällten Narkotin abfiltrirt und gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht. Nach 24 Stunden ist das Morphin als krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Um dasselbe von anhängendem Narkotin zu befreien, löst man es in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, setzt der Lösung so viel Weingeist zu, dass das Ganze $\frac{3}{4}$ des angewendeten Opiums beträgt und schlägt das Morphin durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak nieder. Das Narkotin bleibt mit einer geringen Menge Morphin in der geistigen Flüssigkeit aufgelöst.

Nach Mohr zieht man das Opium dreimal mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten Auszüge und gießt sie dann nach dem Filtriren in kochende Kalkmilch, welche an Kalk ungefähr $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ des Opiums enthält. Man lässt den Brei einige Minuten kochen und bringt ihn dann auf ein leinenes Colatorium, wo er mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepresst wird. Die abgelaufene weingelbe Flüssigkeit wird eingedampft bis zum doppelten Gewichte des Opiums, wenn es nöthig ist, filtrirt und dann im Kochen mit Salmiakpulver, $\frac{1}{16}$ vom angewandten Opium, versetzt, wodurch das Morphin niedergeschlagen wird. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandlung mit Thierkohle wird es gereinigt.

Eine vierte Methode besteht darin, dass man die wässerigen Auszüge des Opiums mit essigsaurem Blei versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, von dem Niederschlage abfiltrirt, mit Wasser so lange auswäscht, als das Durchlaufende noch merklich bitter schmeckt und zur Entfernung des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entstandene Schwefelblei lässt man einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, die dadurch weingelb wird, filtrirt dann und setzt vorsichtig Ammoniak zu, welches zunächst einen harzigen, narkotinhaltigen Niederschlag hervorbringt, der sich fest an die Gefäßwände setzt. Man gießt davon ab und schlägt dann das Morphin durch ferneren Zusatz von Ammoniak nieder.

Man kann auch das Opium statt mit Wasser, mit verdünnter Essigsäure ausziehen und die Flüssigkeit mehrmals eindampfen und in Wasser wieder auflösen, bis fast alle freie Säure verflüchtigt und gleichzeitig das Narkotin nebst Extractivstoff unlöslich geworden ist. Alsdann fällt man das Morphin mit Ammoniak, wäscht es mit Wasser und Weingeist, und lässt es endlich aus absolutem oder 90procentigem Alkohol auskrystallisiren.

Nach Thiboumery zieht man das Opium viermal nacheinander mit kaltem Wasser aus, dampft die Auszüge zur Extractdicke ein und behandelt das Extract dann wieder mit Wasser, so lange sich dasselbe färbt. Die Auflösung wird kochend heiss mit Ammoniak gefällt. Nach vollständigem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol von 0,94 specif. Gewicht bis zur völligen Entfärbung, und löst ihn hierauf in kochendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht unter Zusatz von etwas Thierkohle, filtrirt und lässt das Morphin auskrystallisiren, nachdem die Hälfte des Alkohols abdestillirt worden. Aus den Mutterlaugen schiefst beim allmähigen Verdunsten noch etwas Morphin an.

Guilliermond zerreibt das zerkleinerte Opium dreimal mit dem dreifachen Gewicht Alkohol von 71° und filtrirt in ein weitmündiges Gefäß, welches etwa $\frac{1}{4}$ des angewandten Opiums an Aetzammoniak enthält. Nach 12 Stunden haben sich ziemlich große gefärbte Krystalle von Morphin abgeschieden, zwischen welchen man leichte glänzende Nadeln von Narkotin bemerkt. Beide werden auf Leinen gebracht und zur Befreiung von mekonsaurem Ammoniak mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann trocknet man sie und wirft sie in ein Gefäß mit etwas Wasser, wo die leichten Narkotinkrystalle oben auf schwimmen und von dem schwereren Morphin abgegossen werden können.

Endlich ist noch Gregory's Methode anzuführen. Die mit Wasser von $+ 38^{\circ}$ bereiteten Auszüge des Opiums werden zur Neutralisation der freien Säure mit kleinen Stückchen Marmor versetzt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Alsdann fügt man Chlorcalcium hinzu, kocht einige Minuten und gießt die Flüssigkeit in ein weitmündiges Gefäß, worin sie wieder mit etwas Wasser verdünnt wird. Dadurch wird eine Menge harzähnlicher Flocken abgeschieden. Das geklärte Liquidum dampft man wieder mit Zusatz von Marmorstückchen ab, trennt dasselbe auf's Neue von dem sich bildenden Absatze, der aus mekonsaurem Kalk besteht, und prüft es, ob hinreichend Chlorcalcium vorhanden ist, indem man etwas davon mit der, beim ersten Abdampfen der Opiumauszüge erhaltenen Flüssigkeit mischt. Es muss sich mekonsaurer Kalk abscheiden. Ist dies nicht der Fall, so ist noch Chlorcalcium hinzuzuthun. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Morphin ab, welches durch Leinwand von einer braunen Mutterlauge befreit und dann aus Wasser zweimal umkrystallisirt wird, das erste Mal unter Zusatz von Marmor, das zweite Mal mit Hinzufügung von etwas Salzsäure zu der Auflösung. Endlich löst man das Salz noch einmal in kochendem Wasser, stumpft die freie Säure mit Kreide ab und digerirt mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung. Das Filtrat dampft man nun entweder zur Krystallisation ab, oder man schlägt daraus erst mit Ammoniak das Morphin nieder, und dann aus der vom Niederschlage abfiltrirten und concentrirten Flüssigkeit des Codein mit Kalilauge.

Zu einer allgemeinen Analyse des Opiums, d. h. zur Auffindung und Trennung aller oder doch der meisten Bestandtheile desselben hat Pellétier¹⁾ eine Methode angegeben. Das zerkleinerte Opium wird durch wiederholte Maceration mit kaltem Wasser in zwei Theile geschieden, wovon der eine in Wasser löslich, der andere unlöslich ist (Opiumrückstand).

¹⁾ Journ. de Pharmac. 1832, Sept. p. 87, ff.

Die wässerige Auflösung verdampft man zum festen Extract und behandelt dieses mit Wasser, wobei ein Rückstand bleibt, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als Narkotin erweist. Die von diesem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und mit dem Niederschlage ein Weilchen gekocht. Heiß filtrirt, setzt sie beim Erkalten ziemlich reines Morphin in Krystallen ab. Auf dem Filter bleibt eine andere Portion desselben, welche mit einer harthähnlichen Substanz gemengt ist und durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Nachdem der größte Theil des Morphins mit Ammoniak aus der Flüssigkeit niedergeschlagen worden, verdampft man diese bis zur Hälfte, wonach sich noch etwas Morphin ausscheidet, filtrirt und setzt Barytwasser zu. Es schlägt sich mekonsaurer Baryt nieder, welcher, nachdem er durch kochenden Alkohol von einer färbenden Materie befreit worden, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich die Mekonsäure nach gehöriger Concentration in Krystallen ab.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Mekonsäure durch Barytwasser entfernt ist, versetzt man mit kohlensaurem Ammoniak, um den überschüssigen Baryt niederzuschlagen, kocht sie dann, damit sich das Uebermaass des Ammoniaksalzes verflüchtige und stellt sie, zur Syrupconsistenz eingedampft, an einen kühlen Ort, wo sie zu einer pulpösen Masse erstarrt, die mit Krystallen durchzogen ist. Durch Abgießen und Pressen zwischen Leinwand sucht man die Krystalle für sich zu erhalten und löst sie dann in kochendem Alkohol auf, der eine schwarzbraune klebrige Masse hinterlässt, wovon weiter unten die Rede seyn wird. Nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, setzen sich Krystalle von Narcein ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle gereinigt werden.

Die obenerwähnte pulpöse Materie, imgleichen die Mutterlange des Narceins, färbt sich mit Aether gelb und tritt an denselben Mekonin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser von etwas Narkotin und einer fetten Substanz befreit wird.

Die schwarzbraune klebrige Masse, welche bei Auflösung des Narceins in Alkohol hinterbleibt, ist in Wasser nur zum Theil löslich. Was dabei zurückbleibt, gleicht dem anfangs erhaltenen Opiumrückstande und kann diesem hinzugefügt werden. Die Auflösung enthält neben einer durch Alkohol fällbaren gummiartigen Substanz einen braunen, sauer reagirenden Körper, welcher mehrere Metallsalze fälit und nachdem er aus seiner Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoffgas abgeschieden worden, wiederum eine braune Flüssigkeit giebt.

Die oben angegebene Darstellung des Narceins und Mekonins ist mit Schwierigkeiten verknüpft, insofern man nicht leicht die richtige Concentration der Flüssigkeit trifft. Entweder ist sie nicht concentrirt genug und geht dann in Gährung über, die alles zerstört, oder sie ist zu concentrirt und dann bilden sich keine Krystalle. Pellétier hat daher später empfohlen, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Syrup eindampfe, wodurch sie in der Ruhe jedenfalls zu einer krystallinischen, honigdicken Masse erstarrt. Man lässt von den Krystallen die zähe Flüssigkeit ablaufen, presst jene zwischen Leinen und löst sie in gelinde erwärmtem Alkohol, wobei Kautschuk und eine extractähnliche Masse zurückbleiben. Die spirituöse

Flüssigkeit setzt nach gehöriger Concentration Krystalle ab, welche durch Auflösen in Wasser mit Zusatz von Thierkohle zu reinigen sind. Sie enthalten nicht bloß Narcein und Mekonin, sondern auch salzsaures Morphin, Codein und Ammoniak. Uebergießt man sie mit soviel Wasser, dass sich bei $+ 50^{\circ} \text{C.}$ $\frac{9}{10}$ davon auflösen, so bleibt fast reines Narcein zurück. Die wässrige Lösung lässt man von Neuem krystallisiren und zieht daraus das Mekonin mit Aether aus.

Es bleibt nun noch der in Wasser unlösliche Opiumrückstand zu untersuchen übrig (s. oben). Man behandelt denselben wiederholt mit warmem Alkohol von 36 B., wodurch er in zwei Theile, einen löslichen und einen unlöslichen, zerlegt wird. Die Lösung, bis auf ein Viertel abdestillirt, giebt eine bedeutende Menge Narkotin. Die Mutterlauge, zur Trockne abgedampft, liefert bei gleicher Behandlung mit Alkohol noch mehrere Male Narkotinkrystalle, und hinterlässt endlich eine salbenartige, schwärzliche Masse, aus welcher kochendes Wasser eine gummiartige Substanz auszieht. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich an der Oberfläche noch etwas Narkotin aus.

Lässt man nun auf die Behandlung mit Wasser noch eine Extraction mit Aether folgen, so nimmt dieser eine ölartige Säure, verunreinigt mit etwas Narkotin, auf und hinterlässt das Opiumharz als eine zerreibliche, braune, geschmacklose Masse. Die ölige Säure wird vom Narkotin durch Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure befreit.

Der in warmem Alkohol unlösliche Bestandtheil des Opiumrückstandes wird von Aether zum Theil aufgenommen, bei dessen Verdunstung eine braune, sehr elastische Materie zurückbleibt, die mit Kautschuk die größte Aehnlichkeit hat.

Was nun endlich weder von Alkohol noch Aether aufgelöst worden, scheint aus Pflanzenfaser und Bassorin zu bestehen.

Der Riechstoff des Opiums geht in das darüber abdestillirte Wasser über, ohne sich jedoch als Oel abzusondern.

Couërbe's ¹⁾ Analysirungsmethode des Opiums ist folgende: Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des Opiums wird bis zur Syrupscoristenz concentrirt und auf 1 Pfd. Opium mit etwa 2 Unzen Chlorcalcium versetzt. Man erhitzt zum Kochen. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche schwefelsauren und mekonsauren Kalk, salzsaures Morphin und Codein enthält. Durch Pressen zwischen Leinwand sondert man von diesen Krystallen eine braune Mutterlauge ab, welche mekonsauren Kalk, Morphin, Narcein, Thebain, Mekonin und Narkotin enthielt. Diese wird concentrirt und dann wieder mit salzsaurem Wasser verdünnt, wodurch sich an der Oberfläche eine braune, huminähnliche Masse absondert, die mit einem Schaumlöffel abgenommen wird. Die so geklärte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, wodurch Morphin und Thebain niedergeschlagen werden. Aus dem getrockneten Niederschlage wird das Thebain mit Aether ausgezogen. Die beim Verdunsten desselben sich bildenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle.

Die ammoniakalische Flüssigkeit dampft man zu dünner Syrupscoristenz ein und schüttelt sie mit Aether, welcher Mekonin daraus aufnimmt, das durch Behandlung mit Kohle und Umkrystallisiren aus Was-

¹⁾ Annal. de Chim. et de Pharm. LV, p. 136 ff.

ser zu reinigen ist. Hat man es vorzugsweise auf die Gewinnung des Mekonins abgesehen so kann man auch den durch Chlorcalcium gefällten Opiumauszug unmittelbar eindicken und mit Aether behandeln.

Wenn der Aether nichts mehr aufnimmt, so decantirt man die schwarze, erschöpfte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen mekonsauren Kalk und stellt sie an einen kühlen Ort, wo sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man auspresst. Aus dem Pressrückstande zieht kochender Alkohol das Narcein aus, welches durch Behandlung mit heissem Wasser gereinigt wird.

Das gleich anfangs erhaltene Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codein trennt man durch heissen Alkohol von dem dasselbe begleitenden Kalksalze, reinigt es durch Behandlung mit kochendem Wasser und Thierkohle und schlägt dann durch Ammoniak das Morphin daraus nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Codein nebst ein wenig Morphin enthält, wird concentrirt und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Codein sondert sich zunächst in Gestalt eines Oels ab, welches nach und nach krystallinisch erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether, welcher das anhängende Morphin zurücklässt.

Das Narkotin zieht man aus dem Opiumrückstande mit kochendem Alkohol aus, bei dessen Erkalten es krystallisirt.

Auch Riegel¹⁾ hat eine Methode angegeben, nach welcher man die meisten Bestandtheile des Opiums, namentlich auch das Porphyroxin erhält. Darnach extrahirt man zunächst das gepulverte Opium mit kochendem Aether, destillirt den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, welches Mekonin daraus aufnimmt, das durch Abdampfen, Behandlung mit Aether und Thierkohle rein gewonnen wird.

Das mit Wasser erschöpfte ätherische Opiumextract wird hierauf mit kochendem Alkohol vollständig ausgezogen, bei dessen Verdunsten sich eine Krystallmasse ausscheidet, die man wieder in kochendem Alkohol auflöst. Die Auflösung giebt mit Aetzammoniak einen Niederschlag, der in Salzsäure gelöst und damit zur Syrupsdicke verdunstet wird. Allmählig schießt nun salzsaures Narkotin an, welches von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Porphyrexin gefällt wird, welches beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln anschießt.

Der mit Wasser und Alkohol erschöpfte ätherische Auszug besteht aus Fett, Harz und Kautschuk, welches letztere bei Behandlung mit Kalilauge aufgelöst zurückbleibt.

Der in Aether unlösliche Theil des Opiums wird mit Wasser extrahirt und der concentrirte Auszug mit Chlorcalcium gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemenge von mekonsaurem (und schwefelsaurem) Kalk mit salzsaurem Codein und Morphin ab, welche letztere durch Ausziehen mit Wasser von jenem getrennt werden. Das Morphin fällt man mit Ammoniak, das Codein aus dem concentrirten Filtrat mit Kalilauge.

Die vom mekonsauren Kalk abgesonderte braune, dickliche Flüssigkeit wird mit salzsaurem Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht aus Morphin und Thebain, welches letztere von jenem durch Aether getrennt wird. Aus der mit Ammoniak ge-

¹⁾ Jahrb. für prakt. Pharmac. XI, S. 100 ff.

fällten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Verdunsten Narcein aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Zur Uebersicht folgen hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen Opiumsorten.

Mulder hat fünf Sorten smyrnaisches Opium untersucht.

	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)	(5.)
Narkotin	6,808	8,150	9,630	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codein	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narcein	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Mekonin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Mekonsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Kautschuk	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummiartiges Extract	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

In diesen Analysen scheint die Menge des Narceins zu hoch ausgefallen zu seyn.

Schindler hat drei Sorten Opium analysirt.

	Opium von Smyrna.	Opium von Constanti- nopol.	Opium von Aegypten.
Morphin	10,30	4,50	7,00
Codein	0,25	0,52	
Mekonin	0,08	0,30	
Narkotin	1,30	3,47	2,68
Narcein	0,71	0,42	
Mekonsäure	4,70	4,38	
Eigenthümliches Harz	10,93	8,10	
Kalkerde	0,40	0,02	
Talkerde	0,07	0,40	
Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphor- saurer Kalk	0,24	0,22	
Salze und flüchtiges Oel ungefähr	0,36	0,36	
Pflanzenschleim Kautschuk, saures Fett und Pflanzenfaser	26,25	17,18	
Braune, in Alkohol u. Wasser lösliche Säure	1,04	0,40	
Braune, nur in Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust	40,13	56,46	

Biltz hat vier Sorten Opium, wovon drei bei Erfurt gewonnen, mit folgenden Resultaten analysirt.

	Orienta- lisches Opium.	Bei Erfurt von blauem Mohn gesam- meltes Opium.		Bei Erfurt von wei- ßem Mohn gesammel- tes Opium.
		1830.	1829.	
Morphin	9,25	20,00	16,56	6,85
Narcotin	7,50	6,25	9,50	33,00
Mekonsäure (nicht rein)	13,75	18,00	15,00	15,30
Bitterer Extractivstoff	21,10	8,50	19,75	10,00
Extractabsatz	7,75	4,75	3,75	2,20
Pflanzeneiweiß	20,00	17,50	12,85	13,00
Balsam (Harz mit fettem Oel)	6,25	7,65	9,75	6,80
Kautschuk	2,00	10,50	3,25	4,50
Gummi mit Kalkerde	1,25	0,85	0,80	1,10
Schwefelsaures Kali	2,00	2,25	2,50	2,00
Phosphorsäure, Kalkerde — Ei- senoxyd — Thonerde	1,50	1,85	1,50	1,15
Pflanzenfaser und fremde Sub- stanzen	3,75	0,80	0,75	1,50
Ammoniak und flüssiges Oel. Spur	—	—	—	—
Verlust	3,00	1,10	4,10	1,60

Wp.

Opiumfett, ölartige Säure des Opiums. Zusammensetzung ¹⁾ C_6H_6O , (vergl. den Art. Opium, allgemeine Analyse von Pellétier). Dieser zuerst von Pellétier dargestellte Körper wird auf folgende Art gewonnen: Der nach möglichster Erschöpfung des Opiums mit kaltem Wasser bleibende Rückstand wird mit warmem, doch nicht bis zum Kochen erhitztem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht wiederholt ausgezogen. Man filtrirt jedesmal erst nach dem Erkalten, damit sich das etwa aufgelöste Kautschuk absetze, und destillirt den Alkohol bis auf $\frac{3}{4}$ ab. Das beim Erkalten anschießende Narkotin wird abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand wieder mit kochendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht aufgenommen, bei dessen Erkalten eine neue Portion Narkotin auskrystallisirt. Diese Operation wiederholt man, bis alles Narkotin entfernt ist, und behandelt den beim Abdampfen gebliebenen Rückstand so lange mit kochendem Wasser, als dieses etwas davon aufnimmt. Alsdann extrahirt man mit Aether, welcher mit Hinterlassung des Opiumharzes die ölige Säure aufnimmt und beim Verdunsten in flüssiger Form zurückläßt, jedoch noch mit Narkotin verunreinigt. Man entfernt dieses durch Schütteln mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält. Das Fett schwimmt oben auf und läßt sich abnehmen.

Die ölige Säure ist gewöhnlich gelb oder bräunlich, doch scheint dies noch auf einer Beimengung zu beruhen, da sie Pellétier auch ganz farblos erhalten hat. Sie ist weich, fast flüssig und schmeckt scharf und brennend. Die saure Reaction derselben verliert sich nicht durch wiederholtes Waschen. Von Alkohol, Aether und Oelen wird sie aufgelöst, mit Alkalien bildet sie sofort Seifen.

Wp.

Opiumharz. Zusammensetzung: $C_{16}NH_{23}O_6$, Pellétier ²⁾.

¹⁾ Annal. de chim. et de Pharm. L, p. 276 ff.

²⁾ Desgleichen.

Ueber die Darstellung dieses Körpers vergleiche den Art. Opiumfett.

Das Opiumharz ist braun, ohne Geschmack und Geruch und wird beim Erwärmen fast flüssig. In höherer Temperatur bläht es sich stark auf, giebt viel brenzliches Oel und brennbare Gase. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Alkalien. Ob es wirklich zu den Harzen zu rechnen ist, bleibt wegen seines Stickstoffgehaltes zweifelhaft.

Wp.

Opiumsäure syn. mit Meconsäure.

Opobalsam s. Balsam de Mecca.

Opodeldok, *Linimentum saponato-camphoratum*, ist der Name eines häufig zu Einreibungen benutzten Arzneimittels, welches bereitet wird, indem man Seife und Camphor in Alkohol auflöst, Salmiakgeist, Thymian- und Rosmarin-Oel hinzusetzt, die Unreinigkeiten absetzen lässt und noch warm filtrirt. Beim Erkalten geseht das Präparat zu einer gallertartigen, mehr oder weniger durchsichtigen, klaren Masse, welche auf der warmen Hand leicht zergeht.

Die preussische Pharmakopoe giebt zur Bereitung des Opodeldoks folgende Vorschrift:

1½ Unze medicinische Seife und ½ Unze Camphor werden in einem gläsernen Kolben im Wasserbade so lange mit 20 Unzen Alkohol erwärmt, bis die Auflösung erfolgt ist. Dann filtrirt man noch warm in ein verschließbares Gefäß und fügt ½ Drachme Thymian-, 1 Drachmen Rosmarin-Oel und ½ Unze Salmiakgeist hinzu. Die nochmals erwärmte Flüssigkeit wird in kleine Gläser vertheilt, die man in kaltem Wasser möglichst schnell erkalten lässt.

Die hannoversche Pharmakopoe schreibt vor: Hausseife und weisse spanische Seife von jeder 1½ Unzen, Camphor 3 Drachmen, Alkohol 14 Unzen, Salmiakgeist 3 Drachmen, Rosmarinöl 1 Drachme, Thymianöl ½ Drachme.

Das Gelatiniren des Opodeldoks hängt hauptsächlich von dem Gehalt der Seife an stearinsäurem Natron ab. Von einer, aus reiner Stearinsäure mit Natronlauge bereiteten Seife, braucht man, nach Mohr, nur 1 Drachme, um 3 Unzen Alkohol zum Gestehen zu bringen.

Nicht selten trübt sich der Opodeldok nach einiger Zeit, indem sich durch die ganze Masse kleine weisse, sternförmig gruppirte Körnchen von stearinsäurem Natron abscheiden, wodurch er unansehnlich wird. Man kann dies durch Anwendung von Butterseife vermeiden, welche keine Stearinsäure enthält. Oder man lässt den trübe gewordenen Opodeldok in möglichst gelinder Wärme wieder flüssig werden und gießt das Flüssige von den sich absetzenden Körnchen ab.

Zum Filtriren der weingeistigen Seifenlösung bedient man sich zweckmäfsig eines Blechtrichters mit doppelten Wänden, der mit einem passenden Deckel verschlossen werden kann. In den Zwischenraum zwischen der äufsern und innern Trichterwand gießt man heißes Wasser, um das Gelatiniren der Flüssigkeit auf dem Filter zu verhindern. Wenn das Wasser erkaltet ist, so zieht man es durch ein seitlich unten am Trichter befindliches Rohr ab und gießt wiederum warmes in den Zwischenraum, oder man versieht den Trichter unten an der Seite mit einem etwas längern verschlossenen Rohre, unter welches während der

Zeit des Filtrirens eine brennende Spirituslampe gestellt wird, die das Wasser warm erhält (s. den Art. Filtriren Bd. III, S. 122).

Das rasche Erkälten des Filtrats ist nach Einigen zur Erzielung eines klaren Opodeldoks nicht dienlich, im Gegentheil soll das Präparat besser werden, wenn man die damit gefüllten Gläser in warmes Wasser stellt und mit diesem erkalten lässt.

Man hat auch einen flüssigen Opodeldok. Dieser ist entweder mit Oelseife bereitet, oder man nimmt dazu ein geringeres Verhältniss von Seife.

Wp.

Opopanax ist der Name eines Gummiharzes, welches in der Levante und im südlichen Europa durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere, *Pastinaca Opopanax*, gewonnen wird. Es bildet bräunliche, unregelmäßige, eckige oder kugelige Körner von der Grösse einer Erbse bis zu der einer Wallnuss. Auf dem Bruche sind sie wachsglänzend, heller oder dunkler marmorirt und lassen sich leicht zerreiben. Sie riechen nach Liebstöckel und Ammoniakgummi, schmecken stark bitter und balsamisch und schmelzen beim Erhitzen nur unvollständig, unter Verbreitung eines widrigen knoblauchartigen Geruchs. Mit Wasser zerrieben, giebt das Opopanax eine gelbe Emulsion, welche sauer reagirt und woraus sich das Harz bald absetzt. Von Alkohol wird es nur theilweise zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst. Nach Pellétier besteht es aus

Harz	42
Wachs mit Spuren von Kautschuk	0,3
Gummi	33,4
Stärke	4,2
Äpfelsäure	2,8
Bitterer Substanz	1,6
Salzartiger, unlöslicher Substanz	9,8
Wasser und Spur von ätherischem Oel	5,0

Das Harz ist rothgelb, bei $+ 50^{\circ}$ schmelzbar, in Alkohol und Aether leicht löslich. Salpetersäure bildet dann allmählig eine gelbe Masse von ranzigem Geruch nebst Bitterstoff und Oxalsäure. Von Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst und durch Säuren aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder gefällt. Nach Johnston besteht es aus $C_{40}H_{25}O_{14}$.

Das Gummi ist gelb, an den Kanten durchscheinend. Mit Wasser bildet es eine schleimige Lösung, die von basisch essigsaurem Blei und Alkohol, nicht aber von Bleizucker, von Quecksilber- und Silber-Salzen, sowie von Kalkwasser gefällt wird. Von Salpetersäure wird es in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt.

Wp.

Orangenöl syn. mit Apfelsinenöl s. d. Suppl.

Orangit (in Bezug auf die Farbe) nannte Krantz ein zu Brevig in Norwegen vorkommendes Mineral, in welchem Bergmann ¹⁾ das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalles — von ihm Donarium genannt — gefunden zu haben glaubte, bis sich derselbe durch spätere Untersuchungen von Damour ²⁾ und Berlin ³⁾ überzeugte, dass die-

¹⁾ Annal. der Physik, Bd. 82, S. 561 und Bd. 83, S. 558.

²⁾ Ebendas. Bd. 85, S. 556.

³⁾ Ebendas. Bd. 85, S. 556.

ses Oxyd mit der Thorerde identisch sey. Bergmann und Berlin haben den Orangit analysirt und darin gefunden:

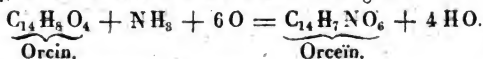
Kieselerde	17,70	17,78
Thorerde (Donaroxyd) . .	71,25	73,29
Kalkerde }	4,04	{ 0,92
Kohlensäure }		{ —
Eisenoxyd	0,31	0,96 ¹⁾
Talkerde, Manganoxydul . .	0,21	—
Kali, Natron	0,30	—
Wasser	0,00	7,12
	100,71	100,07

Nach Berlin ist der Orangit entweder nur eine reinere Art des Thorit ($3\text{ThO} \cdot \text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$), oder eine durch geringeren Wassergehalt davon verschiedene Species von der Zusammensetzung $3\text{ThO} \cdot \text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Findet sich im Zirkonsyenit der genannten Gegend, begleitet von Mosandrit und Thorit. Th. S.

Orcein, Orceinsäure von Berzelius, Beta-Orcein von Kane²⁾, ist das gefärbte Product, welches bei Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin bei Gegenwart von Wasser sich bildet; es ist namentlich zuerst von Robiquet, später von Dumas und von Kane untersucht; es ist wahrscheinlich identisch mit dem von Heeren untersuchten Flechtenroth (s. Bd. II, S. 970).

Die Zusammensetzung des Orceins ist, nach Dumas, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NO}_7$; Kane hatte für sein Beta-Orcein, welches hierher gehört, die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_8$ gegeben; Laurent und Gerhardt stellen die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_6$ auf. Auf die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel lässt sich aus der Elementaranalyse der Substanz nicht mit Sicherheit schliessen; die von Dumas und von Kane erhaltenen Resultate stimmen nahe genug mit allen diesen Formeln, besonders wenn man dabei berücksichtigt, dass die frühere Methode der Stickstoffbestimmung ungenaue Resultate gab, und dass man es hier mit einem Körper zu thun hat, der amorph ist und der keine bestimmten Verbindungen eingeht, so dass man kein Mittel hat, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

Die Zusammensetzung des Orceins muss seiner Bildung nach zu der Zusammensetzung des Orcins in einem einfachen Verhältniss stehen, da es aus diesem unter Mithülfe von Wasser entsteht, bei Einwirkung von Ammoniak und Luft; hat man nun die Formel des Orcins zu $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, so ist die Reaction wahrscheinlich folgende:



Welche Zusammensetzung dem Orcein auch zukommen möge, es enthält jedenfalls ein höheres Oxyd als das Orcin; ob der Stickstoff je-

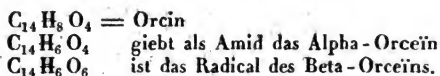
¹⁾ Nebst Uranoxyd, Zinnoxid und Vanadinsäure.

²⁾ Literatur. Robiquet: *Annales de chim. et de phys.* [2me sér.] XLII, p. 245; *Journ. de pharm.* Juin 1835, und *darus Annal. der Chem. u. Pharm.* XV, S. 289. — Dumas: *Annal. der Chem. u. Pharm.* XXVII, S. 145. — Kane: *Annal. der Chem. u. Pharm.* XXXIX, S. 42. — Laurent und Gerhardt: *Annales de chim. et de phys.* [3me sér.] XXIV, p. 320; *Journ. für prakt. Chem.* XLV, S. 306.

doch als Ammoniak oder als Amid darin ist, ist ganz unbestimmt; nimmt man es als Amid, so ist das Orcein vielleicht $C_{14} \left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ H_2N \end{smallmatrix} \right\} O_6$, das Amid eines Oxyds $C_{14}H_6O_6$, in dem 1 Aeq. H durch NH_2 ersetzt ist.

Das Orcein entsteht nachweislich aus Orcin unter Einfluss von Luft und Ammoniak; es entsteht unzweifelhaft auch aus verschiedenen anderen verbundenen Orcin enthaltenden oder dem Orcin analogen färbenden Flechtenbestandtheilen unter ähnlichen Bedingungen wie aus Orcin selbst. So ist das Orcein auch das Endproduct der Zersetzung des Erythrins, welches sich, nach Kane, unter Mitwirkung von Luft, Ammoniak und Wasserbestandtheilen und unter Abscheidung von Kohlensäure zuerst in Amarythrin, dann in Azoerythrin und endlich in Orcein umsetzt. Die Zusammensetzung der genannten einzelnen Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; es ist daher nicht thunlich, diese allmähliche Umsetzung durch die betreffenden Formeln anschaulich zu machen. Bei der Bildung von Orcein lässt sich als nicht unwahrscheinlich annehmen, dass die letzte Oxydationsstufe, das eigentliche Orcein, nicht unmittelbar aus dem Orcin entstehe, sondern dass zuerst Mittelstufen sich bilden, niedrigere Oxydationsstufen, die durch weitere Aufnahme von Sauerstoff zuletzt in Orcein übergehen. Kane hat eine solche Mittelstufe isolirt und bezeichnet sie als Alpha-Orcein, ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_7NO_4$, sie hat dieselben Eigenschaften fast wie das eigentliche oder Beta-Orcein und unterscheidet sich von diesem nur in der Zusammensetzung.

Betrachtet man die Orceine als Amidverbindungen, in welchen H vertreten ist, durch 1 NH_2 , so bilden die entsprechenden Oxyde mit dem Orcin eine einfache Oxydreihe, wie Alkohol, Aldehyd und Essigsäurehydrat:



Die Bildung des Beta-Orceins erfolgt am leichtesten, wenn man eine flache Schale mit geriebenem Orcin neben eine andere mit flüssigem Ammoniak stellt und dann beide mit einer grossen Glasglocke bedeckt. Sobald das Orcin dunkelbraun geworden ist, setzt man es der Luft aus, um das überschüssige Ammoniak abdunsten zu lassen, löst es dann in Wasser mit Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und fällt aus der schön röthlich violetten Lösung das Orcein mit Essigsäure.

Die Orseille (s. d. Art.) enthält Orcein; um es aus dieser Farbe darzustellen, versetzt man die Masse mit etwas Salzsäure, trocknet sie, und kocht den trockenen Rückstand wiederholt mit Weingeist aus, so lange sich die Lösung noch färbt; die weingeistigen Lösungen werden abdestillirt, der Rückstand wieder eingetrocknet, zuerst mit Wasser ausgewaschen und dann mit Aether extrahirt, so lange dieser noch gefärbt wird. Es bleibt dann das Orcein als ein amorphes schön carmoisinrothes Pulver zurück; es ist in reinem Wasser kaum löslich, theilt demselben jedoch eine rothe Farbe; durch Salze, Kochsalz u. dergl. wird es vollständig wieder abgeschieden; in Alkohol löst es sich leicht mit carmoisinrother Färbung; in Aether ist es unlöslich.

Wasserstoff verbindet sich im *status nascens* mit Orcein zu einer farblosen Verbindung, dem Leucorcein, welches aber nur in Verbindung

mit Basen bekannt ist. Eine Verbindung von Leucorcein mit Zinkoxyd entsteht, wenn man eine Lösung von Orcein in wässerigem Ammoniak mit Salzsäure schwach ansäuert und einen Zinkstreifen hineinbringt. Die farblose Lösung, welche sich aber schnell an der Luft röthet, enthält leucorceinsaures Zinkoxyd, welches durch Zusatz von Ammoniak aus dieser Lösung als ein farbloser Niederschlag gefällt wird, wahrscheinlich $2\text{ZnO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_6$, wornach also 2 Aeq. Wasserstoff sich mit dem Orcein vereinigt hätten, ob direct oder unter Bildung von Wasser, ist nicht entschieden; überhaupt lässt sich die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Genauigkeit ermitteln, weil der Niederschlag sich leicht an der Luft oxydirt, dabei roth, selbst purpurroth wird. Ein mit der größten Vorsicht bereiteter, zuletzt bei 138° in einem Strom von Kohlensäure getrockneter blasseröthlicher Niederschlag gab nahezu die angegebene Zusammensetzung.

Die Lösung des Orceins wird auch durch Schwefelwasserstoff, wie durch Schwefelammonium entfärbt, wahrscheinlich unter Aufnahme der Elemente von Schwefelwasserstoff. Eine Lösung von Orcein in Ammoniak oder in Kali wird beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, oder auf Zusatz von Schwefelammonium farblos oder bräunlich.

Wird zu in Wasser vertheiltem orceinsauren Bleioxyd ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos; diese Lösung enthält eine farblose Verbindung von Orcein mit Schwefelwasserstoff; der schwarze Niederschlag ist eine farblose Verbindung von Schwefelblei mit Orcein; Alkohol, selbst kochend, entzieht ihr nicht das Orcein; wird der Niederschlag aber mit Ammoniak übergossen, so färbt sich die Flüssigkeit roth.

Lässt man Chlor auf in Wasser vertheiltes oder in Ammoniak gelöstes Orcein einwirken, so bildet sich eine braungelbe Substanz, Chlororcein, in welcher Wasserstoff durch Chlor ersetzt zu seyn scheint; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether; sie löst sich in Alkalien, scheint sich aber rasch dabei zu zersetzen.

Beim längeren Kochen von Orcein mit Kali wird es unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Eine Lösung von Orcein in kohlensaurem Alkali zieht an der Luft leicht noch mehr Sauerstoff an und geht in Azolitmin über, den Hauptbestandtheil des Lackmus von *Rocella tinctoria* (vergl. Band IV, Seite 754), dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_8$ ist; Kane nahm das Orcin $= \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_8$, das Beta-Orcein $= \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_8$, das Azolitmin dann $= \text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_{10}$.

Das Orcein verhält sich wie eine schwache Säure, daher Berzelius es als Orceinsäure bezeichnet; es löst sich in reinem Kali oder Natron mit prächtiger Purpurfarbe, in Ammoniak mit violetter Farbe. Trockenes Orcein absorbt trockenes Ammoniakgas; in einem Luftstrom bei 100° getrocknet, geht alles Ammoniak wieder fort.

Aus den alkalischen Lösungen des Orceins fällt Kochsalz eine Verbindung des Orceins mit Alkali; Säuren scheiden aus den Lösungen das Orcein unverändert ab; auf Zusatz von löslichen Erd- oder Metallsalzen schlagen sich unlösliche orceinsäure Salze mit braunrother oder hochrother Farbe nieder.

Eine Auflösung von Orcein in Ammoniak giebt, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt, auf Zusatz von essigsäurem Bleioxyd einen schön

rothen Niederschlag, der wahrscheinlich, nach dem Trocknen bei 100°, 2 Pb O . C₁₄ H₇ N O₆ ¹⁾ ist (Kane).

Das wie das Bleisalz dargestellte Kupfersalz ist purpurbraun; bei 100° getrocknet; ist es wahrscheinlich 2 Cu O . C₁₄ H₇ N O₆ + 2 H O (Kane).

Das Silbersalz ist wahrscheinlich 2 Ag O . C₁₄ H₇ N O₆; um es darzustellen, wird Orcin mit Zusatz von etwas Ammoniak in kochendem Wasser gelöst; die Lösung wird noch etwas gekocht, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag ist dunkel violett, nach dem Austrocknen fast schwarz.

Die Verarbeitung verschiedener Flechten hat den Zweck, die darin enthaltenen farblosen Verbindungen die Chromogene (Orcin, Lecanorsäure u. dergl.) in Orcein oder Orcein-Verbindungen zu verwandeln; die Anwendung verschiedener Flechtenpräparate zur Hervorbringung von braunen und rothen Farben ist zum Theil durch ihren Gehalt an Orcein bedingt, namentlich macht das Orcein einen wesentlichen Bestandtheil der Orseille (s. d. Art.) aus.

Fe.

Orcin ²⁾ [I.]. Das Alpha-Orcin von Stenhouse. Ein indifferenten farbloser Körper, welcher leicht in schön gefärbte Zersetzungsproducte übergeht, 1829 von Robiquet in der *Variolaria dealbata* (Dec.) entdeckt, später vorzüglich von Dumas, Schunck, Stenhouse, Laurent und Gerhardt untersucht.

Die Zusammensetzung des Orcins wird von den verschiedenen Autoren abweichend angegeben und darnach durch verschiedene Formeln bezeichnet. Das getrocknete Orcin bezeichnet Dumas als C₁₈ H₁₀ O₃, Liebig und Schunck als C₁₆ H₈ O₄; Laurent, Gerhardt und Stenhouse als C₁₄ H₈ O₄; die Formel des krystallisirten Orcins ist, nach Dumas, C₁₈ H₁₃ O₈; nach Liebig und Schunck C₁₆ H₁₁ O₇; nach Gerhardt, Laurent und Stenhouse C₁₄ H₁₀ O₆. Bei diesen Verschiedenheiten scheint es passend, die gefundenen Resultate mit der Berechnung der Formeln hier zusammenzustellen.

Zusammensetzung des wasserfreien Orcins:

	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.
Kohlenstoff:	18 =	68,4	16 =	70,6	14 =	67,7
Wasserstoff:	10 =	6,3	8 =	5,9	8 =	6,4
Sauerstoff:	5 =	25,3	4 =	23,5	4 =	25,9

¹⁾ Nimmt man, nach Kane, die Formel des Orceins C₁₈ H₁₀ N O₈, so kommt auf 1 Atom Orcein 3 At. Metalloxyd; so auch bei dem Kupfersalz.

²⁾ Literatur. Robiquet: Annales de chim. et phys. [2] XLII, p. 245; Journ. de pharm. Juin 1835; Annal. der Chem. und Pharm. XV, S. 269; Journ. de pharm. Août 1835; Journ. für prakt. Chem. VI, S. 130. — Dumas: Annal. der Chem. und Pharm. XXVII, S. 140; Journ. für prakt. Chem. XVI, S. 422. — Schunck: Annal. der Chem. und Pharm. XLI, S. 157; Philosoph. Magazine XXXII, p. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 18; Pharm. Centralblatt 1842, S. 140; und 1845, S. 727; Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 528. — Stenhouse: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 93 u. 99; Pharm. Centralblatt 1848, S. 317 u. 583; Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1847 und 1848, S. 759. — Laurent und Gerhardt: Annales de chim. et phys. [3me sér.] XXIV, p. 315; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 304; Pharm. Centralbl. 1849, S. 716; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847 u. 1848, 761. — Strecker: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 108; Pharm. Centralblatt 1849, S. 119.

Gefunden wurde:	Robiquet.	Dumas.	Schunck.	Stenhouse.
Kohlenstoff:	67,7	66,6	67,8	68,0
Wasserstoff:	6,8	6,5	6,6	6,7
Sauerstoff:	25,5	26,9	25,6	25,3

Zusammensetzung des krystallisirten Orcins:

	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.
Kohlenstoff:	18 =	58,4	16 =	58,9	14 =	59,1
Wasserstoff:	13 =	7,0	11 =	6,7	10 =	7,0
Sauerstoff:	8 =	34,6	7 =	34,4	6 =	33,9

Gefunden wurde:	Dumas.	Will.	Schunck.	Stenhouse.
Kohlenstoff:	57,4	58,4	59,6	58,9
Wasserstoff:	6,8	6,8	7,2	6,8
Sauerstoff:	35,8	34,8	33,2	34,3

Die Resultate stimmen wohl mit der Formel von Laurent und Gerhardt $2\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Das specif. Gewicht des Orcindampfes war von Dumas zu 5,7 bestimmt, dies würde nach der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ dem nicht gewöhnlichen Verhältniss von 3 Volumen Dampf entsprechen; nämlich:

14 Volumen Kohlenstoff	11,60
16 " Wasserstoff	1,10
4 " Sauerstoff	4,42
	<hr/>
	17,12
	<hr/>
	3
	= 5,7.

Dumas hatte nach seiner Analyse die Formel des wasserfreien Orcins zu $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8$ genommen, darnach berechnete sich das specif. Gewicht bei einer Verdichtung auf 4 Vol. zu 5,5, was allerdings mit dem gewöhnlichen Condensationsverhältnisse mehr übereinkommt, während das Verhältniss von 1 Aeq. = 3 Vol. selten ist. Dieses Bedenken gegen die Laurent und Gerhardt'sche Formel verliert durch den Umstand an Gewicht, dass Dumas das specif. Gewicht des Orcindampfes bei nur 20° über seinen Siedpunkt bestimmt hatte; aus den Versuchen von Cahours über das specif. Gewicht des Essigsäuredampfes ¹⁾ weiss man, dass für den Dampf dieser Säure sich ein verschiedenes Verdichtungsverhältniss berechnet, je nachdem Dampf von 150° oder von 210° genommen ist; und es liegt also die Vermuthung nahe, dass, bei höherer Temperatur bestimmt, der Orcindampf auch ein anderes specif. Gewicht zeige. Uebrigens ist es auch möglich, dass bei dieser Bestimmung ein Theil des Orcins zersetzt und dadurch das specif. Gewicht zu hoch gefunden wurde.

Dumas, der bei seinen Analysen des Orcins nahe zu die gleichen Resultate wie Robiquet erhalten hatte, suchte auch das Atomgewicht durch Verbindung mit Bleioxyd festzustellen, das gefundene Atomgewicht passt für seine Formel wie für die von Laurent und Gerhardt; Liebig verändert diese Formel, um die Bildung des Orcins aus der Lecanorsäure nach den Untersuchungen von Schunck (s. Bd. IV, S. 789) zu erklären. Laurent und Gerhardt nehmen die angeführte Zusammensetzung namentlich auch in Rücksicht auf die Zusammensetzung des Bromorcins; Stenhouse fand diese Formel mit seinen

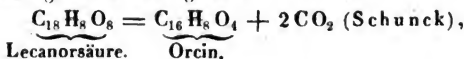
¹⁾ Compt. rend. de l'académ. XIX, p. 771.

Resultaten besser übereinstimmend als die von ihm früher für Orcin angegebene $C_{21}H_{12}O_6 + 3HO$.

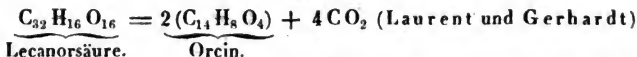
Nach der Formel $C_{14}H_8O_4$ ist das Orcin isomer mit dem Saliginin von Piria.

Das Orcin findet sich in verschiedenen Flechten, Variolaria- und Roccella-Arten, fertig gebildet; es entsteht aber auch häufig, wie Schunck zuerst zeigte, als Umsetzungsproduct der Lecanorsäure, wenn diese der trockenen Destillation unterworfen, oder mit Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden gekocht wird. Die verschiedenen Arten der Gattung Lecanora und die von Stenhouse untersuchten Varietäten von *Roccella tinctoria* enthalten Stoffe, welche, für sich der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, besonders bei Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden, als Zersetzungsproduct Orcin liefern.

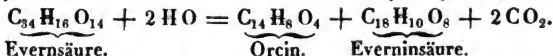
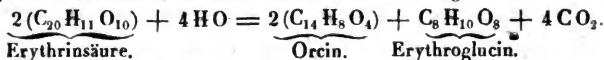
Die Lecanorsäure giebt durch Umsetzung Kohlensäure und Orcin, die Zersetzung hierbei ist folgende:



oder:



Stenhouse zeigt, dass bei den Orsellsäuren (s. d. Art.) sich zuerst intermediäre Säuren bilden; dass bei der Erythrinsäure und bei der Evernsäure sich neben Orcin und Kohlensäure noch andere nicht flüchtige Producte bilden, die nicht weiter in Orcin übergehen:



Das Orcin wird aus der *Variolaria dealbata* erhalten, indem man diese Flechte pulvert und mit kochendem Weingeist auszieht. Die erkaltete, von den ausgeschiedenen Krystallen abgeessene Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und mit kochendem Wasser behandelt; aus der wässerigen, zur Syrupsdicke eingedampften Lösung krystallisiren nach einigen Tagen braune Nadeln von unreinem Orcin, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln der Lösung mit Blutkohle gereinigt werden (Robiquet).

Leichter und ergiebiger ist die Darstellung von Orcin aus reiner Lecanorsäure, oder aus der grünen Mutterlauge davon; sie wird mit concentrirter Barytlösung gekocht; bei Anwendung der Mutterlauge scheiden sich hierbei Chlorophyll und Fett mit dem sich bildenden kohlensauren Baryt ab; aus der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird der Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat eingedampft, wobei sich unreines Orcin abscheidet. Es wird sodann in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Thonerde- oder Eisenoxydhydrat im Ueberschuss behandelt; diese Oxyde nehmen einen braunen, harzartigen Farbstoff aus dem unreinen Orcin auf (von dem sie durch Behandeln mit Salzsäure getrennt werden können). Die so gereinigte Lö-

sung giebt beim Abdampfen nun fast farblose Krystalle von Orcin (Schunck).

Aus reiner Lecanorsäure lässt sich das Orcin leicht durch trockene Destillation erhalten; das Destillat wird in Wasser gelöst und die Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, wobei reines Orcin krystallisirt (Schunck).

Es immer schwierig, unreines Orcin zu entfärben; da nun Orcin unter Einfluss von Basen und Luft sich leicht färbt, so ist es zweckmäßiger, die Flechtensäuren durch Kochen mit Wasser allein zu zersetzen. Eine der Orsellinsäuren oder Erythrelinsäure wird $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde mit Wasser gekocht; die Flüssigkeit, welcher man zweckmäßig etwas Thierkohle zusetzt, um der Neigung des Orcins, sich an der Luft zu oxydiren, vorzubeugen, wird rasch abgedampft und dann zum Krystallisiren hingestellt. Man erhält sogleich reines Orcin. Auch aus Orsellensäure stellt man auf gleiche Weise das Orcin dar, nur muss etwas länger gekocht werden; das Product ist ganz farblos.

Um grössere Mengen Orcin, wenn dieses nicht ganz farblos zu seyn braucht, darzustellen; kocht man die rohen Kalkauszüge von Lecanora oder *Rocella tinctoria* (s. bei Orsellensäure) schnell auf ein Viertel ein, fällt den Kalk mit Kohlensäure und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis ein dicker Syrup von geschmolzenem Orcin zurückbleibt, der, mit starkem Alkohol gelöst, rothgefärbte Krystalle von Orcin giebt; diese Krystalle werden zwischen Papier abgepresst, getrocknet und dann aus wasserfreiem Aether krystallisirt; beim Verdampfen bilden sich grosse, schwach röthliche Krystalle, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren nur noch schwach gelblich erscheinen; sie haben dann die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des reinen wasserfreien Orcins (Stenhouse).

Aus einer syrupdicken Lösung krystallisirt das wasserhaltende Orcin in rhombischen Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören, mit vollkommener Spaltbarkeit parallel $\propto P \propto$ (Miller). Das reine Orcin ist farblos, das gewöhnliche ist meistens schwach gefärbt; es ist leicht in Wasser und Weingeist und auch in Aether löslich; die Lösung ist neutral und hat einen stark süßen, widrigen Geschmack; wegen dieses Geschmacks, da es jedoch durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann, hielt Robiquet es für eine dem Mannit ähnliche Substanz.

Das wasserhaltende Orcin schmilzt schon unter 100° , es verliert sein Wasser langsam aber vollständig beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, oder bei 100° . Das Orcin krystallisirt aus wasserfreiem Aether in wasserfreien Krystallen.

Wird wasserfreies Orcin schnell auf 290° erhitzt, so destillirt es als eine syrupdicke Flüssigkeit über, welche an der Luft nach und nach Feuchtigkeit anzieht und dann krystallinisch wird; in flachen, oben kalt gehaltenen Gefäßen langsam erhitzt, sublimirt es in Nadeln.

Die Lösung von Orcin wird durch Quecksilberchlorid, durch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, durch Leim oder durch Gerbsäure nicht gefällt.

Wird die Lösung von Orcin nach Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd mit etwas Ammoniak versetzt, oder wird die Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, wobei darauf zu sehen ist, dass überschüssiges Orcin in der Lösung bleibt, so entsteht ein

weißer Niederschlag von Orcin-Bleioxyd, $5 \text{ PbO} + \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{O}_3$ nach Dumas, oder $4 \text{ PbO} \cdot \text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_4$ (für das Orcin die Formel von Laurent und Gerhardt genommen). Der Niederschlag wird beim Auswaschen bald roth, und selbst bei der größten Vorsicht wird er wenigstens schwach röthlich, überdies zersetzt er sich auch leicht beim Auswaschen, so dass aus dieser Verbindung das Atomgewicht des Orcins nicht mit Sicherheit abgeleitet werden kann.

Eisenchlorid giebt mit Orcinlösung einen dunkelrothen nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, aus dem Ammoniak Orcin unter Zurücklassung von braunem Eisenoxydhydrat löst.

Salpetersaures Silberoxyd fällt für sich die Orcinalösung weder in der Kälte, noch selbst beim Sieden; wird die kalte Lösung mit Ammoniak versetzt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag.

Verwandlungen des Orcins. 1) Durch Sauerstoff. Farbloses Orcin wird an der Luft allmähig schmutzig blassroth, schneller unter Einfluss von Sonnenlicht.

2) Durch Salpetersäure. Salpetersäure löst Orcin auf; beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird roth und es scheidet sich eine dunkle, rothe, harzartige Masse ab, die in Alkohol und in Alkalien löslich ist; beim längeren Kochen mit Salpetersäure wird diese harzartige Substanz zu einer hochgelben Flüssigkeit gelöst, und beim Erkalten scheidet sich jetzt Oxalsäure ab.

3) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt das Orcin leicht unter Entwicklung von Salzsäure; die Einwirkung erfolgt hier in gleicher Weise bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur und bei Anwendung von wasserhaltendem, wie von wasserfreiem Orcin; das Chlor scheint auch in gleicher Weise auf gelöstes Orcin zu wirken. Leitet man trockenes Chlorgas über Orcin, so schmilzt es und Salzsäure entweicht; nach einiger Zeit hört die Reaction auf und die Masse erstarrt krystallinisch; es hat sich hier ein Substitutionsproduct des Orcins gebildet, das

Chlororcin, Chlororceid, Chlororcein oder Chlororceinsäure nach Berzelius.

Diese Verbindung ist von Schunck und von Stenhouse dargestellt; sie enthält einen dunkelgefärbten harzartigen Körper hartnäckig anhängend, von dem sie schwer so vollständig zu reinigen ist, um einer Elementaranalyse unterworfen werden zu können; die Zusammensetzung dieses Körpers ist daher nicht bekannt.

Das Chlororcin schmeckt beim Kauen scharf und kühlend; es löst sich in kochendem Wasser, im Ueberschuss damit gekocht, schmilzt es darin zu einem bräunlichen Oel; aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in weissen Nadeln; eben solche Krystalle bilden sich aus der alkoholischen Lösung. Das Chlororcin schmilzt bei nahe $59^\circ \text{ C. (138}^\circ \text{ F.)}$, beim Erkalten erstarrt es krystallinisch. In einer Glasröhre erhitzt, verflüchtigt es sich zum Theil, es bleibt ein bräunlichrother Rückstand, während die flüchtigen Producte sich zu einem Oel verdichten, das später krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen entzündet das Chlororcin sich schwierig und brennt mit rother grünesäumter Flamme.

Das Chlororcin löst sich in Alkalien, Säuren scheiden es aus diesen Lösungen selbst nach längerem Kochen krystallinisch ab. Mit Baryt bildet es eine unlösliche Verbindung.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die alkoholische Lösung des Chlororcins in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich Chlorsilber ab.

Salpetersäure zersetzt das Chlororcin beim Erhitzen damit allmählich; Chlorgold wird dadurch sogleich reducirt.

4) Durch Brom. Brom wirkt auf Orcin in ganz ähnlicher Weise zersetzend ein, wie Chlor; es zersetzt das trockene Orcin wie die wässerige Lösung unter starker Erwärmung, und es bildet sich hierbei

Bromorcine, Bromorcein oder Bromorceid.

Diese Verbindung ist von Stenhouse, Laurent und Gerhardt untersucht; für ihre Zusammensetzung passt keine andere Formel als $C_{14} \left\{ \begin{smallmatrix} H_5 \\ Br_3 \end{smallmatrix} \right\} O_4$. Bringt man Brom zu der concentrirten Lösung

von Orcin, so erhitzt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich bald eine rothbraune krystallinische Masse am Boden ab. Es wird nun Brom hinzugesetzt, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, darnach wird der krystallinische Bodensatz mit kaltem Wasser abgewaschen und die rohe Masse, welche ein Harz von höchst stechendem Geruch enthält, durch Auflösen in schwachem Spiritus mit Zusatz von etwas Kohle gereinigt.

Das Bromorcine krystallisirt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln ohne Geruch und ohne Geschmack; es ist selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf.

5) Durch unterchlorigsauren Kalk. Mit einer Lösung von Bleichkalk versetzt, wird das Orcin zuerst dunkelviolet gefärbt, dann schnell braun und bald gelb; die Farbenveränderungen sind hier ähnliche wie sie bei den Orsellinsäuren sich zeigen.

6) Durch Chromsäure. Beim Erhitzen mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali wird das Orcin braun, und es bildet sich ein brauner Niederschlag; diese Zersetzung findet rascher statt, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird.

7) Durch Kali oder Natron. Eine wässerige Lösung von Orcin, mit Kali oder Natron versetzt, zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an; die Lösung färbt sich zuerst roth, dann rothbraun.

8) Durch Ammoniak. Trocken Ammoniakgas wird von Orcin in reichlicher Menge absorbirt, an der Luft entweicht es wieder vollständig.

Wird unter eine Glasglocke Orcin neben eine Schale mit wässrigem Ammoniak gebracht, so wird es nach und nach dunkelbraun; nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks löst sich der Rückstand mit Hülfe von einigen Tropfen Ammoniak in Wasser, die so erhaltene Lösung ist röthlich violett, sie enthält Orcein (s. d. Art.).

9) Durch salpetersaures Silberoxyd. Das Orcin verändert das salpetersaure Silber selbst beim Kochen nicht; wird der siedenden Lösung aber Ammoniak zugesetzt, so wird sie röthlich und es scheidet sich schnell ein Silberspiegel ab.

10) Durch Chlorgold. Eine Lösung von Chlorgold scheidet auf Zusatz von Orcin in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich metallisches Gold ab.

Fe.

Orcin [II.]. Beta-Orcin von Stenhouse. Ein von dem Alpha-Orcin etwas abweichendes Orcin ist dieses Beta-Orcin, welches

durch Zersetzung der in Flechten sich häufig findenden Usninsäure entsteht; seine Zusammensetzung ist $C_{34}H_{18}O_6$.

Das Beta-Orcin ist 1848 von Stenhouse entdeckt; er fand, dass es sich durch Kochen von Usninsäure mit Alkalien, so wie durch trockene Destillation der genannten Flechtensäure bildet.

Die Usninsäure zerfällt, analog der Lecanorsäure, in Orcin und Kohlensäure.



Zur Darstellung des Beta-Orcins wird Usninsäure mit Baryt- oder Kalkwasser gekocht, nach dem Erkalten die überschüssige Base aus dem Filtrat mit Kohlensäure gefällt, und die von dem gefällten kohlen-sauren Alkali abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft; aus dem Rückstand zieht Aether das Beta-Orcin aus, und beim Verdampfen des Aethers schießt es in gelblichen Krystallen an.

Vortheilhafter ist es, die Usninsäure der trockenen Destillation zu unterwerfen; dabei setzen sich im Halse der Retorte große gelbe Krystalle von Beta-Orcin ab; und die braune Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage sammelt, enthält auch noch davon gelöst. Diese Masse wird nun wiederholt mit Wasser ausgekocht; die wässerigen Lösungen werden zur Syrupsdicke eingedampft und ruhig hingestellt, worauf sich nach einigen Tagen Krystalle von unreinem Beta-Orcin abscheiden. Diese werden zwischen Fliesspapier wiederholt abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Um grössere Krystalle zu erhalten, kann das Beta-Orcin dann noch aus schwachem Spiritus krystallisirt werden, wobei sich, wenn der Spiritus nicht zu stark ist, Krystalle von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Länge bilden.

Das Beta-Orcin krystallisirt in Prismen, welche dem quadratischen System angehören; die Krystalle nehmen im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht ab. Es löst sich in kaltem Wasser, aber weniger leicht als Alpha-Orcin; in siedendem Wasser, in Alkohol oder Aether ist es leicht löslich; die Lösungen schmecken süßlich und sind neutral.

Im Wasserbade auf 100° erwärmt, nimmt das Orcin fortwährend an Gewicht ab, indem sich hierbei etwas Orcin selbst verflüchtigt, so dass nach 4 Wochen, wenn der Gewichtsverlust schon 30 Proc. beträgt, das Gewicht doch noch fortwährend sich verringert.

Bei 109° schmilzt das Beta-Orcin noch nicht, und es bleibt auch bei dieser Temperatur noch ungefärbt; dadurch unterscheidet es sich vom Alpha-Orcin; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Rückstand zu hinterlassen. Rasch an der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht und brennt mit rufsender Flamme.

Die Lösungen von neutralem Kupfer-, Eisen-, Silber- und Bleisalz fällen das Orcin nicht; nur basisch-essigsaures Blei fällt es; der weisse Niederschlag löst sich leicht im überschüssigen Bleiessig und färbt sich durch Oxydation an der Luft so schnell roth, dass sich aus dieser Verbindung das Atomgewicht des Beta-Orcins nicht bestimmen lässt.

Durch Zusatz von unterchlorigsaurem Kalk wird selbst eine geringe Menge Beta-Orcin stark roth gefärbt, während das Alpha-Orcin mehr purpurroth wird. Bleibt das Orcin längere Zeit mit reinem oder kohlen-saurem Kali in Berührung, so bildet sich eine purpurrothe Lö-

sung, die durch Kochen mit reinem Kali zerstört wird. Der Einwirkung von Ammoniak und Luft ausgesetzt, färbt das Beta-Orcin sich bald blutroth, welche Farbe nach und nach dunkler wird; diese Farbe ist etwas verschieden von der mehr rothbraunen, welche das Alpha-Orcin unter ähnlichen Umständen annimmt.

Fe.

Orcinzucker nannte Berzelius ursprünglich das Orcin wegen seines süßen Geschmack.

Fe.

Orellin s. Orlean.

Oreoselon nennen Schnedermann und Winckler ein Zersetzungsproduct des Athamantins, welches in diesem eine ähnliche Rolle spielt, wie das Glycerin in den Fetten. Ueber die Darstellung desselben vergl. den Art. Athamantin. Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_3$.

Das Oreoselon bleibt nach vollendeter Einwirkung der Salzsäure auf das Athamantin als eine amorphe, poröse Masse von grauweißer Farbe zurück. Aus einer im Sieden gesättigten Auflösung in Alkohol schießt es in warzenförmigen Massen an, welche sich an die Gefäßwände absetzen und aus concentrirten Anhäufungen feiner Krystallnadeln bestehen. Am schönsten wird es erhalten, wenn man die auf dem Sandbade stark concentrirte Lösung mit demselben langsam erkalten läßt; es bildet dann lockere, blumenkohlähnliche Massen, in denen man unter der Loupe feine, biegsame, kugelig gruppirte Nadeln bemerkt. Durch Waschen mit Alkohol wird es weißer und von anhängendem Athamantin befreit, doch behält es meistens eine schwach gelbliche Farbe, was theils von dem Athamantin herrühren mag, welches nicht leicht ganz rein zu erhalten ist, theils von einer geringen, bei dem Verdunsten der Lösung eintretenden Zersetzung, welche sich durch das Dunkelwerden derselben zu erkennen giebt.

Das Oreoselon ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser. In Aether ist es in demselben Maasse und mit derselben gelblichen Färbung löslich wie in Alkohol. Ammoniak und verdünnte Kalilauge färben das Oreoselon gelb und lösen davon eine Kleinigkeit mit lebhaft gelber Farbe auf. Heiße concentrirte Kalilauge löst es fast ganz zu einer braunen Flüssigkeit auf. Säuren bewirken in diesen Lösungen einen gelblich weißen Niederschlag. Bei etwa $+190^{\circ}$ schmilzt das Oreoselon zu einem gelben, klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer bernsteingelben, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen wird es zersetzt und verkohlt. Man bemerkt bei diesem Schmelzen einen schwach brenzlichen Geruch, jedoch keine bemerkliche Gewichtsabnahme. Demnach scheint das Oreoselon ohne Zersetzung schmelzbar zu seyn, indess hat es nach dem Schmelzen seine Krystallisirbarkeit verloren und scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösungen in gelben Tröpfchen aus.

Wp.

Organische Chemie. Der eigenthümliche Charakter derjenigen chemischen Stoffe, die von den Organen der Thier- und Pflanzenwelt gebildet werden, und das Misslingen früherer Versuche, sie aus ihren entfernten Bestandtheilen zusammenzusetzen, hatte zu der irrigen Vorstellung Veranlassung gegeben, dass sie einer ganz besondern, nur den lebenden, organisirten Wesen innewohnenden räthselhaften Kraft,

der sogenannten Lebenskraft, ihre Entstehung verdanken, und dass sie anderen Verbindungsgesetzen unterworfen seyen, als denjenigen, welche die unorganische Natur beherrschen. In Folge dieser Auffassung bildete die Chemie der organischen Verbindungen, zu denen man auch noch diejenigen zählte, welche sich aus den Producten des thierischen und Pflanzen-Organismus künstlich hervorbringen lassen, frühzeitig einen besonderen Zweig der allgemeinen Chemie.

Als man später fand, dass viele organische Verbindungen auch auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren Elementen zusammengesetzt werden können, wozu Wöhler im Jahre 1828 durch die Entdeckung der künstlichen Bereitung des Harnstoffs den ersten Beweis lieferte, erwies sich die auf obiger Basis beruhende Unterscheidung zwischen organischen und unorganischen Verbindungen als unhaltbar.

Da aber die ganz eigenthümliche chemische Natur, wodurch sich fast sämmtliche Körper organischen Ursprungs vor den unorganischen Stoffen auszeichnen, namentlich ihre complicirtere Zusammensetzung und die verhältnissmäßig leichtere Zersetzbarkeit derselben, die sich z. B. in den Gährungs- und Verwesungserscheinungen kund giebt, und bei Anwendung höherer Temperaturen mit dem Verkohlungsprocess endigt, dieselben auch fernerhin von den unorganischen Verbindungen getrennt zu behandeln forderte, so sah man sich gezwungen, nach anderen wesentlichen Unterscheidungsmerkmalen der organischen und unorganischen chemischen Körper zu suchen, um damit ein neues Classificationsprincip zu begründen. Die Erfahrung, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale vorhanden sind, welche darin dieselbe Rolle spielen, wie die einfachen Elemente der unorganischen Chemie veranlassten zuerst Liebig die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale zu definiren. Gegen diese Definition lässt sich einwenden, dass man erst von einer verhältnissmäßig geringen Anzahl organischer Körper die zusammengesetzten Radicale kennt oder auch nur hypothetisch voraussetzen kann, während man über die näheren Bestandtheile der meisten Stoffe organischen Ursprungs nicht einmal eine entfernte Vermuthung zu hegen im Stande ist, und dass es demnach ungewiss bleibt, ob in allen zusammengesetzten Radicale enthalten sind. Größeres Gewicht jedoch hat die Thatsache, dass es zusammengesetzte Radicale giebt, wie Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Untersalpetersäure und schweflige Säure, die in vielen organischen Verbindungen die Rolle einfacher Elemente spielen, die man aber demungeachtet ohne die größte Inconvenienz der unorganischen Chemie nicht entreißen kann.

Wenn man übrigens die Erfahrung zu Hülfe nimmt, dass alle Verbindungen organischen Ursprungs Kohlenstoff enthalten, so kann man die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale definiren, wodurch die genannten kohlenstofffreien zusammengesetzten Radicale der unorganischen Chemie, der sie angehören, wieder anheimfallen.

Gmelin bezeichnet in seinem Handbuch als Gegenstand der organischen Chemie die Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Aequivalent Kohlenstoff enthalten. Da indess eine natürliche Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen überhaupt nicht existirt, und nicht mehr angenommen werden kann, seitdem man weiß, dass beide den nämlichen Verbindungsgesetzen unterworfen sind, und

da demnach, wenn man sie scheiden will, eine künstliche und willkürliche Grenzlinie gezogen werden muss, so erscheint es am einfachsten, die organische Chemie geradezu die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu nennen, und nur einige wenige, nämlich die einfachsten Kohlenstoffverbindungen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Carbaminsäure aus Gründen der Zweckmäßigkeit der unorganischen Chemie zu überweisen.

Es hat demnach, wie man auch die organische Chemie gegenwärtig definiren möge, das Wort »organisch« seine ursprüngliche Bedeutung verloren, und würde gewiss schon längst nicht mehr gebräuchlich seyn, wenn es sich nicht in der Wissenschaft eingebürgert hätte. Man mag deshalb immerhin die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, oder der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale, organische Chemie nennen, wenn man sich nur von dem Vorurtheil frei macht, als stände das eigentliche organische Leben mit dem Gegenstande der organischen Chemie in nothwendiger Beziehung. Was man früher als die Aufgabe der organischen Chemie betrachtete, ist gegenwärtig die der physiologischen Chemie geworden. Man hat deshalb streng zu unterscheiden zwischen organischen Körpern im obigen chemischen Sinne, und denen, welche den Gegenstand der Physiologie ausmachen. Dem Physiologen haben diese Worte nur insofern eine Bedeutung, als damit ein Product, erzeugt durch den Organismus der lebenden Wesen bezeichnet wird; dem Chemiker kommt es auf den Ursprung weniger an, als auf die chemische Natur derselben. Die Frage nach der Constitution der chemischen Verbindungen, gleichgültig welchen Ursprungs sie sind, oder welche Verwendung sie finden, steht für diesen zunächst im Vordergrunde.

Um diese Aufgabe zu lösen, studirt der Chemiker die mannigfachen Veränderungen, welche z. B. die Weinsäure oder der Zucker durch chemische Agentien (in weitester Bedeutung) erleiden, während der Physiolog, die Resultate der Chemie benutzend, hauptsächlich das Studium der Metamorphosen, welche jene und ähnliche Körper unter dem Einflusse der sogenannten Lebensthätigkeit erleiden, zum Gegenstande seiner Untersuchungen zu machen hat. Wie die Wurzelfaser aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, welche ihr die Bodenfeuchtigkeit darbietet, Stärke, Zucker, Albumin bildet, welche chemische Veränderungen die Pflanzensäfte bei ihrem Durchgange durch die verschiedenen Zellsysteme allmählig weiter erleiden, und welche Functionen überhaupt hierbei die einzelnen Organe des Thier- und Pflanzenkörpers ausüben, diese und ähnliche Fragen zu beantworten, ist Aufgabe der chemischen Physiologie. Das Blut, der Harn, die Galle bilden daher wichtige Capitel in der Thierphysiologie; für die reine Chemie haben sie bloß ein zufälliges Interesse und nur insofern Bedeutung, als sie ihr das Material liefern zur Gewinnung verschiedener höchst interessanter chemischer Verbindungen, der Cholsäure, des Harnstoffs, der Harnsäure u. a. m. Jene Capitel liegen daher, genau genommen, eben so wie die großen Organe selbst, worin obige Secrete gebildet werden, ausser dem Bereich der reinen organischen Chemie.

Die organische Chemie steht in dieser Beziehung zu der Physiologie in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die Chemie der unorganischen Verbindungen zur Geognosie; Quarz, Feldspath und Glimmer sind wie die Cholsäure wichtige chemische Verbindungen und gehören als

solche ins Bereich der unorganischen Chemie. Aber Niemand wird darum von der Chemie der unorganischen Verbindungen über die Zusammensetzung, Entstehung und Metamorphosen des Granits, oder gar über die Rolle, welche derselbe bei der Constituierung der festen Erdrinde spielt, Aufschluss erwarten.

Die Bezeichnung organische Elemente stammt aus derjenigen Zeit, wo man glaubte, dass nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die wesentlichen Bestandtheile der Organe und deren Producte seyen, und wo man die sogenannten unorganischen Aschenbestandtheile, welche beim Verbrennen organischer Materien zurückbleiben, für unwesentlich hielt. Obgleich man gegenwärtig weiß, dass diese letzteren für die Entwicklung und Erhaltung jedes organisirten Wesens nicht minder nothwendig sind als jene, so hat man doch den Ausdruck »organische Elemente« zur Bezeichnung jener vier Grundstoffe nicht nur in der Physiologie, sondern auch in der organischen Chemie immer noch beibehalten. Für letztere namentlich hat dieselbe, genau genommen, um so weniger Werth, als mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sämtliche Elemente constituirende Bestandtheile chemisch-organischer Verbindungen oder vielmehr der organischen Radicale ausmachen können, wie dies gegenwärtig bereits von Arsenik, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium u. a. nachgewiesen ist.

Dem Gebrauch des Ausdrucks »organische Elemente« entsprechend, nennen die Chemiker »organische Analyse« die Methoden, den Gehalt einer Verbindung an obigen vier Elementen zu bestimmen, während die chemischen Physiologen damit die Trennung und Bestimmung der verschiedenen Gemengtheile eines Organs oder deren Producte z. B. des Bluts, Harns, bezeichnen.

H. K.

Organische Analyse s. Analyse Suppl.

Organumöl, ein flüchtiges Oel, wird aus dem blühenden Kraut von *Origanum vulgare* durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach Zeller¹⁾ ist es dünnflüssig, schwachgelblich, von mildem gewürzhaften, nicht brennenden Geschmack, ohne Reaction auf Lackmus; bei 18° besitzt es ein specif. Gewicht von 0,874; mit Jod fulminirt es lebhaft, unter Bildung eines dunklen Harzrückstandes; mit kalter Salpetersäure färbt es sich bräunlich roth, verharzt aber beim Erwärmen mit stürmischer Reaction; mit engl. Schwefelsäure färbt es sich blutroth und verändert sich in der Wärme nicht weiter; eine schwefelsaure Lösung von doppelt-chromsaurem Kali reducirt es allmähig unter röthlich gelbbrauner Färbung. Durch Sandelroth wird es kaum gefärbt, durch Brennsphritus wie auch durch weingeistige Kalilösung sehr wenig gelöst, in jedem Verhältniss durch absoluten Alkohol.

Durch wiederholte Destillation erhielt Kane²⁾ aus dem rohen Oel in großer Menge ein farbloses Oel, das bei 161° siedete, ein specif. Gewicht von 0,867 besaß, ausgezeichnet nach der Mutterpflanze roch und im Mittel von 4 Analysen aus 85,14 Proc. Kohlenstoff, 11,42 Proc. Wasserstoff und 3,44 Proc. Sauerstoff bestand.

Das bei 173° übergehende Oel gab 83,3 Proc. Kohlenstoff, 10,8

¹⁾ Jahrb. für prakt. Pharmacie XXIV, S. 223 (Landau 1832).

²⁾ Journ. für prakt. Chemie XV, S. 155.

Proc. Wasserstoff und 5,9 Proc. Sauerstoff. Mit Zugrundelegung der alten Atomgewichte drückte Kane die Zusammensetzung des Oels durch die Formel $C_{50}H_{40}O$ aus; nach den neueren Atomgewichten müsste dem Oel die Formel $C_{100}H_{80}O_3 = 7C_{10}H_8 + 3C_{10}H_8O$ gegeben werden.

MI.

Orlean (*Terra orellana*, *Oriana*, *Uruku*, *Orenetto*, *Ornotto*, *Attala*, *Attalo*, *Achiotti*, *Anatta*, *Anotto* sind weniger gebräuchliche Namen; *Roucou* ist der gewöhnliche französische Name; ist ein gelber Pflanzenfarbstoff von harzartiger oder wachsartiger Natur, welcher sich in den Früchten von *Bixa orellana* findet. Derselbe Farbstoff oder ein sehr ähnlicher ist, nach Braconnot, in den Spargelbeeren, in den gelben Möhren, dem Bittersüß und in der Kürbisfrucht enthalten. Nach Kerndt ist der Farbstoff der Spargelbeere wenigstens nicht identisch mit dem Orlean, ihm aber sehr ähnlich.

Der Baum *Bixa orellana*, von welchem der Farbstoff erhalten wird, wächst sehr häufig an den Ufern des Amazonenstromes, welcher Fluss seinen früheren Namen *Orellana* auf den Baum übertrug; er wächst in Südamerika, und wird in französisch Guyana besonders auch auf Cayenne cultivirt. Die besseren Sorten Orlean kommen aus Südamerika, besonders aus den französischen Colonien, geringere Sorten werden von Ostindien eingeführt.

Der Orleanbaum, *Bixa orellana*, gehört zur Familie der *Liliaceen*, er wird 15 bis 20 Fufs hoch, und trägt im dritten Jahr schon am reichsten Früchte, während er nach dieser Zeit degenerirt, und, wenn 10 Jahre alt, keine lohnenden Ernten mehr giebt. Der Baum giebt jährlich zwei Ernten. Die mit Dornen besetzten Samenkapseln zerplatzen, wenn sie reif sind, leicht schon bei gelindem Druck zwischen den Fingern; sie enthalten 30 bis 40 erbsenförmige Samenkörner, die mit einer schönen rothen teigartigen Masse überzogen sind, welche wachsartige Substanz den Farbstoff enthält.

Die Eingeborenen Südamerikas sollen diesen Farbstoff zum Gelbfärben des Körpers anwenden, wozu sie den Orleanfarbstoff in Oel vertheilen, indem sie die Samenkörner zwischen den mit Karapaöl bestrichenen Händen zerreiben; die Farbstoffe werden vom Oel aufgenommen; es bildet sich ein gefärbter Teig, der von den Händen abgeschabt und aufbewahrt wird. Dieser von den Eingebornen bereitete Orlean, *Anotto*, ist von schönerer und lebhafterer Farbe als der für den europäischen Markt dargestellte.

Der gewöhnliche Orlean wird so erhalten, dass die Samen mit dem anhängenden Mark aus den Hülsen geschabt und zerstoßen in hölzernen Kufen mit Wasser übergossen werden, und damit stehen, bis sich eine Art Gährung einstellt; das Wasser wird nach einiger Zeit aufgerührt, das Flüssige abgegossen, und der Rückstand noch einige Mal mit Wasser behandelt, so lange sich noch Farbstoff aufschlemmt. Alles Wasser wird zuletzt durch ein grobes Sieb gegossen, um die gröberen Samentheile zurückzuhalten, während der Farbstoff in fein vertheilten Flocken mit dem Wasser abfließt.

Nachdem das Wasser sich klar abgesetzt hat, wird der Bodensatz gesammelt, für sich bei schwachem Feuer zur Teigconsistenz abgedampft, und darauf in 7 bis 8 Zoll dicken Schichten an freier Luft getrocknet, oder im Schatten, da die Sonne die Farbe schwärzt.

Nach Leblond ist das Stossen des Samens und das Gährenlassen für die Farbe nachtheilig; er stellt den Orlean dar, indem er die Samenkörner nur in Wasser abwäscht, so lange sich noch von dem Farbstoff aufschlämmt. Der hierbei sich absetzende Orlean soll viel mehr Farbstoff enthalten, als der gewöhnliche.

Zuweilen werden auch die Samenkörner in heissem Wasser gerieben, bis sich der Farbstoff im Wasser aufweicht, oder sie werden mit Wasser gekocht, worauf sich beim Erkalten die Farbe absetzt.

Der Orleanteig kommt in runden oder viereckigen Stücken von 2 oder 3 Pfund Schwere zu uns; die feinste Sorte in kleinen Kuchen von etwa 2 Zoll Durchmesser. Die Kuchen sind meistens in Bananen- oder Schilfblätter eingewickelt.

Ein guter Orlean bildet eine gleichförmige, nicht zu weiche teigige Masse, die sich salbenartig anfühlt; er ist ohne Geschmack, und zeigt einen veichen- oder möhrenartigen Geruch; seine Farbe ist äußerlich bräunlichroth, im Inneren der Kuchen ist die Farbe heller, und lebhafter; auf Papier gestrichen giebt der Orlean einen dunkelrothen Fleck.

Es kommt häufig geringer oder verfälschter Orlean im Handel vor, dieser ist sehr weich, schmierig, von wenig lebhafter Farbe, oft schimmelig; er zeigt einen fauligen urinösen Geruch, indem er meistens, um ihm eine lebhaftere Farbe zu geben, mit Urin angefeuchtet wird; die Masse zeigt sich oft auch nicht gleichförmig, sondern lässt zwischen den Fingern einzelne härtere Körner erkennen; diese rühren meist wohl von absichtlichen Beimengungen her, denn es finden sich nicht leicht so häufige Verfälschungen bei einer andern Substanz, wie bei dem Orlean.

Als gewöhnliche Beimengungen finden sich Bolus, Ziegelmehl, Oker u. dgl.; diese lassen sich schon aus der Menge der Asche erkennen. Echter bei 100⁰ getrockneter Orlean hinterlässt nicht mehr als 8 bis 11, höchstens 13 Procent Asche; ein stärkerer Rückstand lässt auf Verfälschung schliessen. Der Orlean des Handels hinterlässt zuweilen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes (im trockenem Zustande) an Asche.

Der Orlean ist aber auch nicht immer gleich reich an Farbstoffen; um ihn in dieser Hinsicht zu untersuchen, kann man ihn in alkalischer Lauge lösen; die Flüssigkeit wird mit überschüssiger Säure versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Vergleichungsweise lässt sich das Färbevermögen mehrerer Orleansorten durch ein Probefärben ermitteln. Je 1 Thl. Orlean, $\frac{11}{3}$ Pottasche und 56 Wasser werden bis zum Sieden erhitzt; darauf werden in jedes Bad 400 Thle. gebleichtes Baumwollengarn gebracht und 15 Minuten lang damit gekocht; man lässt das Garn dann noch 1 Stunde in der Flüssigkeit, wäscht es aus und trocknet es. Die Intensität der Farbe lässt auf die Güte des Orleans schliessen.

Der Orlean gehört seiner chemischen Natur nach zu den harzig fettigen Substanzen; er löst sich kaum in kaltem Wasser, welches sich davon schwach hellgelb färbt; in kochendem Wasser vertheilt er sich vollständig, ohne eigentliche Lösung, zu einer trüben gelblichrothen Flüssigkeit von widrigem Geruch und Geschmack, die sich lange hält ohne in Gährung überzugehen.

In Weingeist löst der Orlean sich grösstentheils, und giebt eine weinrothe oder dunkelrothe, etwas gelbliche Lösung; er löst sich ebenso

in Aether; die Lösungen reagiren schwach sauer. Terpentinöl und andere flüchtige Oele, so wie die fetten Oele lösen den Orlean zum Theil mit goldgelber Farbe.

Die fixen reinen und kohlensauen Alkalien lösen den Farbstoff des Orleans leicht zu einer klaren, lebhaft gefärbten, röthlich gelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren den Farbstoff fällen. Ammoniak löst den Farbstoff weniger leicht, die Lösung ist heller. Alaun fällt die alkalische Lösung des Orleans dunkelziegelroth, Eisenvitriol: morgenroth; Kupfervitriol: gelblichbraun; Mangansalze: hellziegelroth; Zinnchlorür: morgenroth; essigsäures Blei: hellziegelroth.

Wird Orlean mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig gemengt, so geht die Farbe aus der gelben in die rothe, und zuletzt in Indigblau über; diese Reaction unterscheidet den Orlean von anderen gelben Pflanzenfarbstoffen. Salzsäure macht die Farbe des Orleans zuerst kirschroth, dann blutroth, zuletzt ziegelroth. Chlor entfärbt die alkoholische Lösung des Orleans schnell. Durch Einwirkung des directen Sonnenlichtes verändert sich die Orleanfarbe noch leichter als durch Chlor. Salpetersäure färbt den Orlean zuerst grün, dann gelb; beim Erhitzen findet eine vollständige Zerstörung statt; für sich erhitzt, wird der Orlean weich und entzündet sich bei höherer Temperatur.

Die Farbstoffe des Orleans sind noch nicht genau untersucht; Chevreul hatte angegeben, dass darin zwei Farbstoffe enthalten seyen, ein gelber in Wasser und Weingeist löslicher, das Orellin, und ein rother Farbstoff, das Bixin, welcher sich kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist oder Aether löst. Eine Untersuchung von John giebt als Bestandtheile des Orleans an:

- 28,0 harzigen Farbstoff,
- 20,0 extractiven Farbstoff,
- 32,0 Pflanzenschleim und Extractivstoffe, Säuren etc.,
- 20,0 Holzfaser.

Nach der Angabe von Preisser ist der rothe Farbstoff ein stickstoffhaltiger Stoff, das Bixein (siehe Bixin im Supplement S. 558), wie weit diese Angabe richtig ist, weifs man nicht.

Nach einer neueren Untersuchung von Kern dt¹⁾ sind die Farbstoffe der Spargelbeeren und des Orleans nicht identisch, haben jedoch grofse Aehnlichkeit, indem der gelbe Farbstoff des Orleans, das Orellin, dem gelben Farbstoff der Spargelbeeren, dem Chrysoidin, und der rothe Farbstoff des Orleans, das Bixin, dem rothen Farbstoff in den Spargelbeeren, dem Eöidin, analog ist. Das Bixin ist, nach Kern dt, $C_{16}H_{13}O_2$; das Eöidin ist nach seinen Angaben $C_{24}H_{22}O_3$, was nahe das $1\frac{1}{2}$ fache der Formel des Bixin ist $= C_{16}H_{13}O_2 \times 1\frac{1}{2} = C_{24}H_{19\frac{1}{2}}O_3$; bei der Schwierigkeit, solche Substanzen wie diese Farbstoffe, die amorph sind und keine bestimmten Verbindungen geben, rein zu erhalten, ist die Differenz in den Analysen der beiden Farbstoffe nicht grofs genug, um als Beweis ihrer Verschiedenheit dienen zu können.

Um die Unreinigkeiten des Orleans und auch den gelben Farbstoff zu entfernen, wird der Orlean mit Wasser wiederholt in einem hohen Cylinderglase aufgerührt, wobei sich die reinen Flocken der Farbstoffe langsamer absetzen; sobald sie sich vollständig zu Boden gesetzt haben,

¹⁾ Dissertatio de fructibus asparagi et bixae orellanae, Lipsiae 1849. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1849, S. 457.

wird der Absatz mit Wasser abgewaschen, so lange dieses sich noch gelb färbt, und dann getrocknet. Bleibt der feuchte Niederschlag längere Zeit mit der Luft in Berührung, so färbt sich das Wasser bei neuem Aufguss wieder gelb, indem möglicherweise, nach Kerndt, der gelbe Farbstoff hier durch Oxydation des rothen Farbstoffs sich von Neuem bildet. Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in einem Kolben mit Weingeist ausgekocht, und die erhaltene weinrothe Lösung im Wasserbade abgedampft, der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgegossen und abdestillirt. Der hierbei bleibende Rückstand wird von Neuem in wenig Weingeist gelöst, und diese Lösung einer starken Winterkälte ausgesetzt, wobei sich die Unreinigkeiten absetzen sollen. Die weingeistige Lösung wird dann mit Essigsäure gefällt, und der entstandene weiche Niederschlag bei gelinder Wärme ausgetrocknet.

Das Bixin ist eine rothe amorphe Masse, löslich in Weingeist und Aether, es zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Eoïdin, ist aber schwerer schmelzbar und leichter löslich in Weingeist oder Aether. Durch Schwefelsäure wird es blau gefärbt, in Kalilauge löst es sich, bei längerem Stehen dieser Lösung wird es zersetzt, indem sich verschiedenartige neue Producte bilden. Das Bixin bildet mit den Basen keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung.

Der Orlean dient hauptsächlich zum Holzfärben, zum Färben von Firnissen (Goldfirniß), von Oelen und Fetten, namentlich zum Färben der Butter und des Käses (Käse von Chester), so wie von Confitüren und dergl. Man braucht den Orlean auch für Wasser- und Oelfarben, die Farbe ist aber wenig dauerhaft. Die Caraiben brauchen den Orlean theils als Schminke, theils als Schutzmittel für die Haut gegen den Stich von Insecten.

Beim Färben von Geweben wendet man den Orlean wenig an, hauptsächlich für Seide, zuweilen auch für Baumwolle und Leinen, selten für Wolle. Die Farbe verbindet sich freilich ohne Beize mit den genannten Gewebsfasern, sie widersteht aber nicht der Einwirkung des Lichtes; sie hält sich jedoch ziemlich gut beim Behandeln mit Seife oder mit Säuren, und sie wird von Chlor bei weitem nicht so leicht verändert wie manche andere Pflanzenfarben, z. B. Krapp.

Man färbt mit Orlean röthlichgelbe Farbentöne. Auf Seide ist die Farbe lebhaft und glänzend. Man nimmt zum Orangegelb gewöhnlich eine alkalische Abkochung des Orleans, färbt die Stoffe in dem 30° bis 40° warmen Bad. Soll die Farbe mehr in's Röthliche gehen, so bringt man die Seide nach dem Färben noch in ein saures Bad von Weinessig, Citronensäure oder Alaun. Zuweilen dient die Orleanfarbe auch als Grundirung zum Nüanciren oder Beleben anderer Farben, für Safflor, Fernambuk, Cochenille u. s. w.

Die Orleanfarbe muss immer im Schatten getrocknet werden.

Für Thierwolle wird der Orlean nicht verwendet, weil die Farbe zu unbeständig ist; man wendet ihn dagegen zuweilen zum Färben von Federn, Haaren u. s. w. zu Putzartikeln an.

Baumwolle und Leinen wird auch in alkalischer Orleanlösung, gewöhnlich durch Kochen darin, orangegelb gefärbt; wird die gefärbte Waare darauf in ein säuerliches Bad von Alaun oder Weinstein gebracht, so wird die Farbe mehr röthlich. Auch ein Zinnsalzbad macht die Farbe lebhafter und etwas dauerhafter.

Bisweilen wird die Baumwolle zuerst in Alaunlösung gebeizt, und dann in siedender alkalischer Lösung von Orlean ausgefärbt.

Auch Papier, Tapeten namentlich, werden mit Orlean gefärbt.

In der Türkischrothfärberei wird zuweilen in dem geschlossenen Avirkessel etwas Orlean zugesetzt, wodurch die Farbe von Roth bis zu Hochscharlach modificirt wird.

In der Kattundruckerei wird Orlean für Farbennüancen von Chamois bis zu Hochorange gebraucht, indem mit Stärke oder Gummi verdickte alkalische Lösungen von Orlean mit den verschiedensten Zusätzen verwendet werden.

Fe.

Orleangelb, Orellin, der in Wasser lösliche Bestandtheil des Orlean. (s. d. A.)

Orleanroth, Bixin von Kerndt, der in Weingeist und Aether lösliche Bestandtheil des Orlean (s. d. A.).

Fe.

Orseille¹⁾ (Italienisch *Oricello*, Spanisch *Orchilla*, *Orchella*, im Englischen *Archyl*, oder *Archil*). Mit diesem Namen bezeichnet man einen bald mehr röthlichen, bald mehr violetten Teig, der zum Färben gebraucht, und aus verschiedenen Flechten unter Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak bei passender Temperatur erhalten wird; aber auch die Flechten, aus welchen dieser Teig bereitet wird, werden Orseille oder Färberflechte, Färbermoos genannt, und der Teig wohl *orseille en pâte*. Schon die Römer und Griechen benutzten verschiedene Flechten, um ein sehr schönes Purpur auf Wolle zu färben. Seit Jahrhunderten sind auch in Schottland, Irland, in Schweden u. s. w. Flechten zum Rothfärben angewendet. Die Kunst, die Farbe aus den Flechten darzustellen, kam erst im Anfang des 14ten Jahrhunderts wieder auf durch einen Florentiner aus deutschem Geschlecht Ferro oder Frederigo (nach Bancroft), der die Fabrikation in der Levante gelernt, und sie dann in Italien eingeführt haben soll, wozu die Flechten von dem griechischen Archipel bezogen, und auch an den Küsten des Mittelmeeres gesammelt wurden. Erst später verbreitete sich die Fabrikation in die übrigen Länder Europas, indem man die dazu nöthigen Flechten an verschiedenen Orten fand. Jetzt werden die Flechten zur Fabrikation der Orseille von sehr verschiedenen Gegenden bezogen. Man findet sie in der Auvergne und in den Pyrenäen (*parelle*), in größerer Menge und von besserer Qualität auf Corsika, in Sardinien, auf den Azoren, auf den Canarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges, welche letztere beiden Sorten besonders reich an Farbstoff sind, und hauptsächlich über Lissabon bezogen werden. In neuester Zeit werden auch vorzügliche Flechten vom Cap der guten Hoffnung, von der portugiesischen Niederlassung auf Angola und Madagascar (Angolaflechte), und von der Westküste Süd-Amerikas von Lima und Valparaiso bezogen; geringe Sorten solcher Flechten finden sich im Rhön- und Vogelsgebirge. Als die reichsten Sorten wurden früher die Flechten von den Canarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges geschätzt, jetzt namentlich die Angolaflechte und die südamerikanischen Sorten.

¹⁾ Cudbear oder Cutbear ist gleichbedeutend mit Persio, nicht mit Orseille, wie fälschlicher Weise zuweilen angeführt wird (s. Persio).

In der botanischen Bezeichnung der Flechten herrscht eine große Verwirrung, namentlich durch die vielen Synonyme, überdies wird eine große Anzahl verschiedener Flechten angewendet, es werden zuweilen gegen 200 verschiedene Arten aufgeführt; sie gehören der Linneischen Classe der *Lichenes* an; als allgemein angewendet werden angeführt, *Lichen tartareus*, *L. deustus*, *L. parrella*; *Variolaria orcina*, *V. aspergilla*, *V. dealbata*. *Roccella tinctoria*, in sehr verschiedenen Varietäten, kommt namentlich vom Cap der guten Hoffnung und von der Westküste Süd-Amerikas (nach Dr. Scouler); die Angoraflechte, welche auf Bäumen wächst, wie es die anhängenden Rindenstücke beweisen, während die meisten übrigen Flechten an Felsen wachsen, ist nach Schunck auch eine *Roccella tinctoria*, var. *fuciformis*; nach Scouler ist diese Flechte die *R. Montagnei* Betenger. Diese Flechte ist die reichhaltigste.

Die Flechten sind immer mit Stein, Erde, Holz u. s. w. gemengt, sie enthalten die Farbe nicht fertig gebildet, sondern diese bildet sich erst aus ungefärbten darin enthaltenen Stoffen, sogenannten Chromogenen, unter Einfluss von Luft, Ammoniak und Wasser. Die Menge des Chromogens ist in verschiedenen Flechten nach Art, Standort, vielleicht nach Zeit des Einsammelns sehr wechselnd; wiederholtes Feuchtwerden, namentlich mit Seewasser, soll den Gehalt verringern.

Die Fabrikation der Orseillefarbe, die Ueberführung der ungefärbten Stoffe in schön gefärbte, ist, obgleich alt, doch noch immer eine sehr empirische, und die Einzelheiten des Verfahrens werden von den Fabrikanten sehr geheim gehalten. Vor 40 Jahren schrieb Coeq in Paris zuerst über diese Fabrikation, und führte das wenige allgemein Bekannte darüber an; heute weiß man von dem Technischen wie von dem Theoretischen der Fabrikation wenig mehr als damals. Es ist keine Frage, dass eine genauere wissenschaftliche Untersuchung des Gegenstandes für die Theorie wie für die Praxis von Wichtigkeit wäre, dass es dadurch vielleicht möglich würde, schneller und sicherer zu fabriciren als jetzt; die Untersuchung des Gegenstandes ist schwierig, weil man es mit einem Gemenge verschiedener meistens sehr leicht veränderlicher Substanzen zu thun hat.

Was man über das Technische der Fabrikation weiß, ist Folgendes:

Nach dem ältern Verfahren wird die geschnittene und durch Sieben oder durch Abwaschen von Staub, Sand, Erde u. dgl. gereinigte Flechte für sich, oder nachdem sie mit Wasser unter Mühlsteinen gemahlen ist, in große hölzerne Kästen gebracht; diese Kästen sind von verschiedener Größe etwa 2 Meter lang, 0,8 Meter tief, oben 0,6 bis 0,7, am Boden 0,4 Meter weit. In einem solchen Kasten, der mit einem gut schließenden Deckel versehen ist, werden 100 Kilogr. Flechte mit etwa 1 20 Kilogr. Urin übergossen; es wird oft umgerührt; nach einigen Tagen wird Kalk (5 Kilogr.), Arsenik ($\frac{1}{8}$ Kilogr.) und Alaun ($\frac{1}{8}$ Kilogr.) vorsichtig zugemischt. Sobald die Einwirkung lebhafter wird, muss oft, selbst alle $\frac{1}{2}$ Stunde oder Stunde, umgerührt werden. Nach einigen Tagen wird noch etwas Kalk zugesetzt, wieder gerührt, worauf denn die Masse 4 bis 6 Wochen stehen bleibt; es muss jedoch alle 6 oder 12 Stunden umgerührt werden, um den Teig mit der Luft in Berührung zu bringen.

Statt Urin mit Kalk kann man flüssiges verdünntes Ammoniak verwenden, welches man entweder durch Destillation von Urin mit Kalk

erhält, oder aus dem Steinkohlengas-Wasser. Wenn man früher ausschließlich Urin zur Orseillefabrikation anwendete, so war der Hauptgrund zunächst der geringere Preis. Denn es ist unzweifelhaft, dass der Urin wegen des beim Faulen sich bildenden Ammoniaks verwendet, und dass der Kalk zur Entwicklung des Ammoniaks zugesetzt wird; der hierbei im Ueberschuss zugesetzte Kalk mag die Anziehung und Umwandlung der Flechtensäure (Lecanorsäure, Orsellsäure u. s. w.) in Orcin und dadurch die Farbbildung beschleunigen, doch kann er unter Umständen auch wohl schädlich wirken. Ob die weiteren Bestandtheile des Urins, ob namentlich die darin enthaltenen fermentartigen Stoffe, Schleim u. dgl., und die unorganischen Salze vortheilhaft einwirken, ist zweifelhaft; dass die Fermente durch eigentliche Fäulniss, oder durch weitergehende Zersetzung leicht einen Theil des gebildeten Farbstoffs wieder zerstören können, ist wenigstens sehr möglich, und der Zusatz, bei der älteren Fabrikationsmethode, von Alaun, Arsenik, Zinnsalz u. s. w., und selbst Quecksilberoxyd, soll wohl nur der Fäulniss entgegenwirken. Alaun und Zinnsalz haben aber den Nachtheil, dass sie einen Theil des Farbstoffs selbst binden, und daher die Farbe geringhaltiger machen.

In neuerer Zeit wird die gemahlene Flechte in Kästen, wie die erwähnten, mit Ammoniak befeuchtet und bleibt damit unter Umrühren von 12 zu 12 Stunden 3 bis 4 Wochen in Berührung, bis der Farbstoff hinlänglich sich gebildet hat. Die Details der Fabrikation, die Mengenverhältnisse der Gemengtheile, die sonstigen Zusätze, die Temperatur, bei welcher die Operation vorgenommen wird, werden von den Fabrikanten als Geheimniss behandelt. Nach englischen Angaben wird 1 Theil gemahlene Flechte mit 5 Theilen flüssigem Ammoniak (von 0,97 specif. Gewicht, übergossen, die Masse bleibt damit unter öfterem Umrühren in bedeckten Gefässen an einem mäßig warmen Ort 3 bis 4 Wochen in Berührung. Zuweilen soll noch Kalk zugesetzt werden, welcher Zusatz vielleicht die Umwandlung der Flechtensäuren in Orcin, und daher die Bildung des Farbstoffs erleichtert und begünstigt.

Dass die Nebenumstände, Mengenverhältnisse, Zusätze, namentlich die Temperatur des Locales von wesentlichem Einfluss auf die Bildung des Farbstoffs sind, kann nicht bezweifelt werden, jedoch influiren auf den Process der Farbstoffbildung wahrscheinlich noch manche nicht gehörig erkannte Umstände, so dass der Fabrikant den Erfolg nicht in seiner Gewalt hat, sondern unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Producte erhält. Ueberhaupt bedarf diese Fabrikation noch sehr der genaueren Erforschung, um ihr eine feste wissenschaftliche Base geben zu können, denn der bisherige Betrieb ist rein empirisch, er ist im Wesentlichen wohl derselbe, wie er seit Jahrhunderten betrieben ist, mit der einzigen Veränderung, dass statt des Urins Ammoniak genommen wird, seitdem es wohlfeil genug ist; einzelne Fabrikanten behaupten freilich, dass sie für manche Nüancen den Urin nicht entbehren können, eine Behauptung, die aber um so mehr bewiesen werden muss, da nach anderen Angaben mit reinem Ammoniak die schönsten Farben erhalten werden.

In neuerer Zeit sind hinsichtlich dieser Fabrikation zwei Vorschläge gemacht; Robinson schlägt vor, den Teig von Flechten mit Ammoniak wiederholt durch einen Cylinder zu treiben, dessen Boden

durchlöchert ist, um die Masse auf diese Weise mit der Luft in die innigste Berührung zu bringen¹⁾).

Chaudoi²⁾ will zuerst die Pflanzen mit Wasser ausziehen, und dann dieses Extract mit Ammoniak oder Urin wie gewöhnlich behandeln. Beide Vorschläge bedürfen wohl erst der praktischen Prüfung, ehe man sie unbedingt als Verbesserungen bezeichnen kann.

Der Teig, wie er in den Ständen durch die Behandlung der Flechten mit Ammoniak entsteht, ist die fertige Orseille, *orseille en pâte*, von der man in Frankreich zuweilen zwei Hauptsorten, *orseille de mer* (*ors. des îles*, *ors. des canaries*, *ors. des herbes*) — und *orseille de terre* (*ors. de Lyon*, *ors. d'Auvergne*) unterscheidet, die erste reichere Farbe soll hauptsächlich aus *Roccella tinctoria* dargestellt werden, die zweite aus inländischen Flechten, *Variolaria orcina* u. a.

Die Orseille ist verschieden reich an Farbstoff, je nach den verwendeten Flechten und der Art der Behandlung, sie enthält außerdem auch die unlöslichen Bestandtheile der Flechten, Holzfaser, Salze u. dgl. Man kann diese unlöslichen Bestandtheile dadurch trennen, dass man den Teig mit Wasser auszieht, wobei die Farbstoffe sich lösen, und dass man die Lösung bei niedriger Temperatur, am besten in einem Vacuumapparat, wie er in den Zuckersiedereien im Gebrauch ist, bis zur Syrupconsistenz eindampft; dieses Extract wird als Orseille-Extract, Orseillecarmin, bezeichnet; 2 Pfund Orseille giebt etwa 1 Pfund Extract.

Orseille ist ein Gemenge verschiedener Farbstoffe, vielleicht verschieden nach den zur Bereitung verwendeten Flechten, und verschieden nach der Behandlung, namentlich auch verschieden nach dem Stadium der Umsetzung; denn in der Masse findet offenbar eine fortschreitende Umänderung statt; es ist Thatsache, dass die Orseille im ersten Jahre reicher an Farbstoff wird, nach 2 oder 3 Jahren aber bedeutend abnimmt.

Kane hat die Orseille in der Art untersucht, dass er sie, mit wenig Salzsäure angesäuert, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, dann die trockene Masse mit Weingeist extrahirt, bis dieser sich kaum noch färbt; der hierbei bleibende in Alkohol unlösliche Rückstand enthält neben Holzfaser und anderen unlöslichen Substanzen eine gefärbte Substanz, das Azoerythrin.

Die alkoholische Lösung abgedampft, mit wenig Wasser behandelt, und dann getrocknet und mit Aether ausgezogen, hinterlässt Orcein, während in dem Aether Erythroleinsäure mit etwas Erythrolein sich löst. Diese Substanzen sind noch nicht in der Reinheit erhalten, um über ihre Zusammensetzung und Entstehung mit Sicherheit urtheilen zu können. Kane giebt darüber Folgendes an:

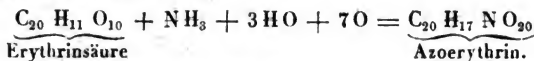
Wird die mit Salzsäure angesäuerte und wieder getrocknete Orseille mit Alkohol wiederholt ausgezogen, der Rückstand sodann mehrere Mal mit Wasser ausgekocht, so färbt sich das Wasser bei der ersten Abkochung noch etwas roth von wenig Orcein, die späteren Abkochungen sind gelb, und beim Verdampfen derselben bleibt eine gelbe, nicht näher untersuchte Substanz. Der in Alkohol und in Wasser unlösliche Rückstand enthält Holzfaser, erdige Substanzen, und ein rothes

¹⁾ Polytechn. Journ. von Dingler CXVI, S. 248.

²⁾ Pharm. Centralbl. 1830, S. 42.

Pigment, welches in verdünnter Kalilauge gelöst wird; die so erhaltene weinrothe Lösung wird mit Säure neutralisirt, und die klar bleibende Flüssigkeit eingedampft; aus dem trockenen Rückstand löst Wasser das Kalisalz auf, während das rothe Pigment, das Azoerythrin von Kane, zurückbleibt. Die Menge desselben ist nur gering.

Die Zusammensetzung des Azoerythrin ist, nach Kane, $C_{22}H_{19}NO_{22}$; nach den von ihm bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten berechnet sich noch besser die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$ ¹⁾. Die Entstehung des Azoerythrins aus Erythrinsäure, $H.O.C_{20}H_{10}O_9$ ²⁾, erklärt sich dann durch Aufnahme der Bestandtheile des Ammoniaks des Wassers und der Luft:



Entsteht das Azoerythrin aus dem Pikroerythrin ($C_{20}H_{13}O_{12}$)³⁾, so ist seine Bildung analog wie aus Erythrinsäure, denn das Pikroerythrin unterscheidet sich von dieser Säure nur dadurch, dass es noch die Elemente von 2 Aeq. Wasser enthält.

Das Azoerythrin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, es löst sich mit weinrother Farbe in alkalischen Flüssigkeiten; ist die Lösung blau oder violett, so enthält sie Azolitmin (s. Lackmus). Die alkalische Lösung wird nicht durch Säure gefällt, nach dem Abdampfen bleibt das Azoerythrin als in Wasser unlöslich wieder zurück.

Wird die alkalische Lösung des Azoerythrin mit Säure nahezu neutralisirt, so entstehen auf Zusatz von Metallsalzen bräunlichrothe Niederschläge; Bleiessig giebt einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung $3PbO.C_{20}H_{17}NO_{20}$ ist.

Die alkoholische Lösung der Orseille giebt beim Abdampfen eine carmoisinrothe Masse, diese wird zuerst mit wenig Wasser ausgezogen, um etwas Salmiak zu entfernen; der getrocknete Rückstand wird mit Aether behandelt, wobei dann das Orcein zurückbleibt (s. d. A. Orceïn).

Die rothe ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine halbflüssige ölige Masse, aus der sich bei längerem Stehen noch etwas Orcein zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird dann in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung abgegossen, und zuletzt bei 100° getrocknet. Es bleibt dann die Erythroleinsäure als eine carmoisinrothe, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige ölige Substanz zurück.

Die Erythroleinsäure ist, nach Kane, $C_{26}H_{22}O_8$; seine Resultate (63,8 Kohlenstoff; 9,3 Wasserstoff), umgerechnet nach $C = 75$ und $H = 12,5$, passen zu der Formel $C_{16}H_{14}O_5$ (64,0 Kohlenstoff und 9,3 Wasserstoff). Diese Säure enthält einen sauerstoffärmeren Körper, Erythrolein nach Kane, beigemengt, welcher nach der Analyse von Liebig $C_{16}H_{14}O_4$ ist.

¹⁾ Kane fand ($C = 75$, $H = 12,5$) 38,3 Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff, und auf 1 Aeq. Stickstoff 20 bis 21,8 Aeq. Kohlenstoff; die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$ verlangt 38,6 Kohlenstoff und 5,4 Wasserstoff.

²⁾ Die Formel von Stenhouse für Erythrinsäure; ich habe dieselbe Zusammensetzung für eine Flechtensäure gefunden aus einer nicht näher bestimmten Flechte, die zur Orseillefabrikation dient.

³⁾ Schunck fand in Pikroerythrin 52,5 Kohlenstoff und 6,0 Wasserstoff. Nach der Formel $C_{20}H_{13}O_{12}$ berechnet sich 52,4 Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff. Erythrinsäure ($C_{20}H_{11}O_{10}$) + Wasser ($= 2HO$) = Pikroerythrin ($C_{20}H_{13}O_{12}$).

Die Erythroleinsäure giebt auf Papier Fettflecken, sie ist fast unlöslich in Wasser, welches sich dadurch aber doch schwach färbt; sie ist löslich in Alkohol und Aether, nicht löslich in Terpentinöl. Alkalien lösen die Erythroleinsäure mit rother Farbe, die Säuren fällen sie wieder aus der Lösung; die alkalischen Lösungen geben auf Zusatz von Metallsalzen rothe Niederschläge. Das Bleisalz ist vielleicht $2\text{PbO} \cdot 3(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5)$.

Es ist nun nicht mit Gewissheit nachzuweisen, ob die genannten Körper alle Bestandtheile der Orseille sind, oder ob sich auch noch andere darin finden. Allem nach erscheint das Orcein als der Hauptbestandtheil der Orseille; es ist erwähnt, dass das Orcein aus ungefärbten Flechtensubstanzen, wie aus Orcin, durch Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak entstehe. Ob aber nur Orcein entsteht, oder ob es noch mehrere analoge Farbstoffe giebt, vielleicht verschiedene Oxyde desselben Radicals, wie das Alpha- und Beta-Orcein von Kane, oder ob alle Flechtensäuren überhaupt bei ihrer Umwandlung nur Orcein bilden, oder verschiedenartige Farbstoffe; darüber zu entscheiden, sind die wenigen bis jetzt vorliegenden Untersuchungen nicht geeignet.

Die Orseille ist ein bläulicher oder röthlicher, mehr oder weniger zäher, nicht homogener, Teig, in welchem sich die Flechtenreste eingemengt zeigen. Auf eine Glasplatte gerieben, erscheint die Farbe bei durchfallendem Licht um so intensiver, je reicher der Teig an Farbstoff ist. Die Farbe erscheint bald mehr violett, bald mehr röthlich; durch Zusatz von Alaun ($1/100$) oder wenig salpetersaurem Zinnoxidul wird sie mehr roth; auf Zusatz von Pottasche mehr blau. In dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, wird die Farbe mehr roth oder braun. Die kochende Lösung der Orseille ist dunkel-carmoisinroth, in's Violette ziehend, der Alkohol giebt damit eine rothe Lösung. Die Lösung der Orseille wird durch Zusatz von Säure mehr roth, durch Zusatz von Alkali violett; durch Zusatz von Kochsalz wird die Lösung hellroth, durch Salmiak rubinroth. Die wässrige Lösung wird durch Alaun gefällt, es bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, während das Filtrat davon gelblich roth bleibt. Zinnsalz bringt einen rothen Niederschlag hervor, die Flüssigkeit bleibt aber auch noch roth. Die Fällung mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist dunkelroth, mit Kupfervitriol braunroth.

Die Orseille wird hauptsächlich in der Färberei verwendet, das Orseilleextract mehr zu Druckfarben. Die Farbe lässt sich ohne Beize anwenden; sie wird zum Färben von Wolle und Seide verwendet, und färbt diese Amaranth-, Granat- bis Carmoisinroth; auf Baumwolle sie zu befestigen ist noch nicht gelungen.

Die Orseillefarbe ist nie echt, sie leidet schon am Sonnenlichte, aber die Farben haben Glanz, sind feurig und lebhaft; wegen ihres geringeren Preises wird sie öfters als Grund gebraucht, um andere Farbstoffe zu ersparen, so als Grund für Tücher, die mit Indigo oder Cochenille oder mit Rothholz, wie für Tücher, die mit Krapp rosenroth gefärbt werden sollen, im letzteren Fall weil Krapp allein ein mehr gelbliches Roth giebt; mit Curcuma oder Indigo giebt Orseille verschiedene Modifarben. Sie wird besonders für leichtere Wollstoffe verwendet. Ohne Beize auf Wolle färbt sie diese roth; bei Zusatz von Soda oder Pottasche mehr Violett. Mit Weinstein und Alaun wird die Farbe mehr roth; mit Weinstein allein ist die Farbe dunkler und fester.

Die Fabrikation von Orseille ist namentlich in Frankreich von großer Bedeutung; sie ward früher in der Auvergne und Lyon, jetzt wird sie besonders in Paris betrieben; der Werth der jährlich in Frankreich producirten Orseille wird auf $1\frac{1}{4}$ Millionen Franken angegeben. In England wird in London, in Leeds u. a. a. O. diese Farbe fabricirt, in Deutschland wird die Fabrikation erst seit kürzerer Zeit betrieben, und ist noch nicht sehr ausgedehnt. Fe.

Orseilleroth s. Orcein.

Orsellesinsäure ist synonym mit

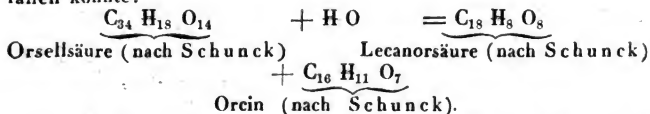
Orsellinsäure, einem Product, welches aus den Orsellsäuren (s. d. A.) durch Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht. Fe.

Orsellsäuren (Orseillesäuren)¹⁾ nennt Stenhouse einige, 1848 von ihm entdeckte Säuren, welche sich in verschiedenen Varietäten der *Roccella tinctoria* finden, und der Erythrinsäure und der Evernsäure verwandt sind. Er unterscheidet zwei Säuren, die Alpha- und die Beta-Orsellsäure, welche, nach Schunck, identisch mit einander, und nach ihm wahrscheinlich gepaarte, Lecanorsäure enthaltende Säuren sind.

Alpha-Orsellsäure

ist von Stenhouse in einer Varietät der *Roccella tinctoria* gefunden, welche von der Westküste Südamerikas kommt, und vielleicht aus der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso stammt; es sind 6 bis 8 Zoll lange Flechten, mit zum Theil federkielstarken Verzweigungen.

Stenhouse fand in der Säure im Mittel 60,5 Kohlenstoff und 5,0 Wasserstoff, er giebt ihr die Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_{32} \text{H}_{15} \text{O}_{13}$; Strecker hält die Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_{32} \text{H}_{13} \text{O}_{13}$, welche mit Stenhouse's Analysen recht gut stimmt, für die richtige; nach Schunck ist die Zusammensetzung $\text{C}_{34} \text{H}_{18} \text{O}_{14}$, nach welcher Formel die Orsellsäure eine gepaarte Säure wäre, bestehend aus Lecanorsäure und Orcin-Wasser, welche unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die angegebenen Producte zerfallen könnte:



Die Formel $\text{C}_{32} \text{H}_{14} \text{O}_{14}$ von Strecker lässt sich wohl am besten mit den Untersuchungen der Säure, so weit solche bekannt sind, in Zusammenhang bringen.

Zur Darstellung der Säure wird die zerschnittene Flechte einige Stunden mit einer großen Menge Wasser macerirt, dem man dann etwas gelöschten Kalk zusetzt, gut umrührt, und alsdann absetzen lässt.

Die klare, schwach gelbliche Flüssigkeit wird abgesehen, der Rück-

¹⁾ Literatur: Stenhouse, Annal. der Chem. und Pharm. LXVIII, S. 37; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848 S. 750. Strecker, Annal. der Chem. und Pharm. LXVIII, S. 108. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848, S. 763. Schunck, Philosoph. Magaz. XXXIII, S. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 18. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848, S. 764.

stand wieder mit Wasser übergossen, und nach viertelstündigem Stehen ausgepresst. Bei zu langem Stehen mit Kalk färbt sich die Flüssigkeit braun durch Oxydation der krystallisirbaren Substanz. Die Kalkauszüge werden mit Salzsäure versetzt, es entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der ausgewaschen und auf einer Gypsplatte getrocknet wird, worauf man ihn in heissem Weingeist löst (ohne die Flüssigkeit aber zu kochen), aus welcher Lösung beim Erkalten die Säure sich in weissen sternförmig vereinigten Nadeln abscheidet.

Auch durch Auskochen der Flechten mit viel Wasser und Reinigen der erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Lösen in Weingeist lässt sich die Orsellsäure ausziehen, aber nicht so rein und nicht ohne bedeutenden Verlust, weil ein Theil der Substanz durch die wiederholte Behandlung zerstört wird.

Nach den Beobachtungen von Stenhouse ist die Methode, die Flechte mit Kalk zu extrahiren, die vortheilhaftere, und er ist der Meinung, dass dieses Verfahren, die Chromogene aus den Flechten zu isoliren, sich auch im Großen anwenden ließe, um dann statt der Flechte die färbenden Substanzen zu verschicken; da selbst reichere Flechten doch nur gegen 12 Proc. dieser Substanzen, arme Flechten, wie die *Lecanora tartarea* von Gießen kaum 2 Proc. davon enthalten, so wäre allerdings bedeutend am Transport gespart.

Die Alpha-Orsellsäure ist beinahe unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung sie sich in kleinen prismatischen Krystallen abscheidet; sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, besonders leicht in der Siedhitze. Die weingeistige Lösung reagirt sauer, beim anhaltenden Kochen der Lösung bildet sich Orsellinsäure-Aether (s. diesen). Beim Erhitzen verbrennt die Säure mit gelblicher Flamme; der trockenen Destillation unterworfen, giebt sie Orcin und ein empyreumatisches Oel.

Die Orsellsäure löst sich leicht in wässerigen Alkalien, in Kalk- und Barytwasser, die Lösung zersetzt sich langsam, es entsteht zuerst Orsellinsäure, und aus dieser später Orcin.

Die ammoniakalische Lösung der Orsellsäure wird beim Stehen an der Luft prächtig roth, später purpurfarben.

Eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, mit einer alkalischen oder weingeistigen Lösung von Orsellsäure zusammengebracht, giebt eine tief rothe Färbung; diese Farbe zeigt sich auch sogleich, wenn man die Chlorkalklösung zu der ausgewaschenen und salzsäurefreien gallertartigen Orsellsäure setzt. Die rothe Farbe geht aber fast augenblicklich in Gelb und Braun über, und verschwindet bei einem Ueberschuss von Chlorkalk ganz. Das Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Orsellsäure ist zuletzt eine dunkelgrüne unkrystallisirbare Materie. Stenhouse glaubt, das Verhalten des Chlorkalks gegen die Flechtensäuren ließe sich benutzen, um annähernd den relativen Gehalt verschiedener Flechten an färbenden Bestandtheilen zu bestimmen, dadurch dass zu dem mit Kalkmilch bereiteten Flechtenauszug von einer titrirten Chlorkalklösung zugesetzt wird, so lange ein neuer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt.

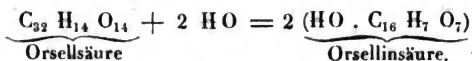
Die Alpha-Orsellsäure neutralisirt die Alkalien und alkalischen Erden, welche 1 Aeq. Hydratwasser der Säure ersetzen; die Salze sind daher nach Stenhouse $\text{MO} \cdot \text{C}_{99} \text{H}_{15} \text{O}_{19}$, nach Strecker

$\text{MO. C}_{32}\text{H}_{13}\text{O}_{13}$. Sie sind löslich und krystallisirbar; die Lösung von neutralem orsellsauren Ammoniak wird nicht durch neutrales essigsaures Blei, aber durch basisch essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Silberniederschlag zersetzt sich jedoch schnell.

Alpha-orsellsaurer Baryt: $\text{BaO. C}_{32}\text{H}_{13}\text{O}_{13}$. Die Orsellsäure wird in der Kälte in wenig überschüssigem Barytwasser gelöst, der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure gefällt, wobei kohlen-saurer und orsellsaurer Baryt gemengt niederfallen; der Niederschlag wird mit heissem Alkohol behandelt und die Lösung abfiltrirt; beim Erkalten krystallisirt der orsellsaure Baryt in kleinen sternförmigen Kry-stallen. Wird orsellsaurer Baryt mit Wasser gekocht, bis sich alles ge-löst, so bildet sich das Barytsalz einer neuen Säure, der

Orsellinsäure.

Alpha-Orsellinsäure. Alpha-Orsellesinsäure (*alpha-or-sellesic acid* von Stenhouse). Diese Säure hat die grösste Aehnlichkeit mit der Erythrelinsäure von Stenhouse und der Lecanorsäure von Schunck, und ist vielleicht mit diesen identisch¹⁾; sie bildet sich aus der Orsellsäure, und ist von Stenhouse entdeckt; ihre Formel ist nach Stenhouse und nach Strecker $\text{HO. C}_{16}\text{H}_7\text{O}_7$; nach Schunck ist sie $\text{HO. C}_{18}\text{H}_8\text{O}_8$, welche beide Formeln genau derselben Zusam-mensetzung entsprechen. Werden für Orsellsäure und Orsellinsäure die wahrscheinlichsten Formel von Strecker angenommen, so spaltet sich 1 Aeq. Orsellsäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in 2 Aeq. Orsellinsäure.



Stenhouse stellt die Orsellinsäure dar, indem er die rohe aus dem Kalkauszug durch Salzsäure gefällte gallertartige Orsellsäure mit Wasser mischt, vorsichtig mit Kalk oder Baryt neutralisirt, und dann die Masse kurze Zeit, bis sich gerade alles gelöst hat, kocht. Die Lö-sung enthält nun orsellinsaures Salz; nach Stenhouse entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure, ohne dass kohlen-saurer Kalk oder Baryt sich abscheidet, wenn die Basen nicht im Ueberschuss genommen wur-den; die Kohlensäurebildung erfolgt hier höchst wahrscheinlich in Folge einer secundären Zersetzung der Orsellinsäure selbst, indem dabei zu-gleich Orcin entsteht.

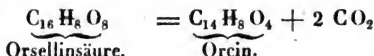
Aus der filtrirten Lösung des Kalk- oder Barytsalzes wird durch Zusatz von Salzsäure die Orsellinsäure gallertartig gefällt, dann gewa-schen und getrocknet, und durch warmen schwachen Alkohol gelöst und krystallisirt.

Die Alpha-Orsellinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, sie schmeckt schwach sauer und bitterlich und röthet Lackmus; die Säure ist viel löslicher in heissem Wasser als die Alpha-Orsellsäure; sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser und in Aether.

Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird die Orsellinsäure zer-legt in Kohlensäure und Orcin, ohne dass sich färbende Substanzen hier-

¹⁾ (s. Band IV, S. 788.)

bei bilden, so dass auf diesem Wege leicht farbloses Orcin erhalten werden kann:



Noch leichter als die Säure wird das Baryt- und Kalksalz beim Kochen zerlegt (daher bei Umwandlung der Orsellsäure in Orsellinsäure nicht zu lange gekocht werden darf); es bildet sich kohlenaurer Kalk und Orcin, aber zugleich ein rother Farbstoff, der dem Orcin äußerst hartnäckig anhängt.

Die ammoniakalische Lösung der Orsellinsäure färbt sich an der Luft roth, indem sich ein dem Orcein ähnlicher Farbstoff bildet.

Bei Zusatz von Chlorkalklösung wird die gelöste Orsellinsäure vorübergehend violett, ähnlich wie Orcin, eine Farbe, die verschieden ist von der, welche die Orsellsäure annimmt.

Die Alpha-Orsellinsäure bildet mit den Alkalien lösliche Salze, diese enthalten die wasserfreie Säure $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_7$; auch das Baryt- und das Kalksalz ist in Wasser löslich; bei Ueberschuss von Base werden die Salze in der Hitze leicht zersetzt unter Abscheidung von kohlenaurer Salz.

Alpha-Orsellinsäures Aethyloxyd: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_7$. Man erhält diese Verbindung, wenn Orsellsäure 6 bis 7 Stunden mit starkem Weingeist gekocht, und die Lösung dann im Wasserbade abgedampft wird, bis aller Weingeist fort ist; wird zu weit abgedampft, so verwandelt der Aether sich in eine harzartige Masse. Der beim Abdampfen gebliebene Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten des Filtrats scheiden sich Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. Die Orsellsäure nimmt beim Kochen mit Alkohol nicht nur das Aethyloxyd, sondern auch das Wasser desselben auf, um Orsellinsäure zu bilden.

Der orsellinsäure Aether krystallisirt in flachen blättrigen oder nelförmigen Krystallen. Er zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften, und giebt dieselben Reactionen wie Lecanorsäure- oder Erythrinsäure-Aether; Schunck hält ihn deshalb für identisch mit dem lecanorsäurem Aethyloxyd. Gegen Ammoniak und gegen unterchlorigsauren Kalk verhält es sich wie die freie Säure; mit Kalihydrat vorsichtig erhitzt, bilden sich Alkoholdämpfe und Orcin.

Alpha-Orsellinsäurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_7$. Eine weingeistige Lösung von Orsellinsäure wird mit Baryt, aber nicht vollständig, gesättigt, die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen nicht, da die Säure vorherrscht; nach dem Concentriren wird die Flüssigkeit neutralisirt. Das neutrale Salz scheidet sich aus der syropsdicken Flüssigkeit in kurzen Prismen ab, aus verdünnteren Lösungen in langen vierseitigen Säulen, welche unter der Luftpumpe getrocknet werden müssen, da sie sich in der Wärme leicht zersetzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist.

Beta-Orsellsäure.

Diese Säure ist von Stenhouse 1840 aus einer Varietät der *Rocella tinctoria* dargestellt, welche vom Cap der guten Hoffnung stammt. Die Säure kommt in ihren Eigenschaften mit der Alpha-Orsellsäure überein, und hat auch die gleiche oder nahezu die gleiche Zu-

sammensetzung; Stenhouse fand darin 59,8 Kohlenstoff und 4,99 Wasserstoff; er berechnet danach die Formel $C_{34}H_{17}O_{15}$; Strecker nimmt die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$; Schunck giebt die weniger wahrscheinliche Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14}$, und hält diese Säure für identisch mit der Alpha-Orsellsäure.

Wird die Flechte (nach dem bei der Alpha-Orsellsäure beschriebenen Verfahren) mit Kalkmilch ausgezogen, und die Lösung mit Salzsäure gefällt, so schlägt sich ein Gemenge von viel Roccellinin, einem nicht deutlich sauren Körper, und wenig Orsellsäure nieder. Durch Kochen mit Wasser wird die letztere gelöst und scheidet sich aus der Lösung in kleinen seidenartigen Krystallen ab; durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle werden sie farblos erhalten.

Die Beta-Orsellsäure ist etwas weniger löslich in kochendem Wasser, als die Alpha-Orsellsäure; sonst zeigt sie dieselben Reactionen, namentlich gegen Chlorkalk, so wie beim Kochen mit Baryt oder Kalk, oder wenn die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt wird.

Beim längeren Kochen mit Alkohol und Abdampfen der Lösung wird ein Aether erhalten, der alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Alpha-Orsellinsäure-Aethers und Lecanorsäure-Aethers hat, und auch die Reactionen wie diese Verbindungen zeigt.

Die Beta-Orsellsäuren Salze verhalten sich ähnlich, wie die Alpha-Orsellsäuren Salze; nur das Barytsalz ist rein dargestellt.

Beta-Orsellsäurer Baryt: $BaO.C_{34}H_{16}O_{15}$. Das Salz wird nach derselben Weise wie das Alpha-Orsellsäure Salz dargestellt, und hat ähnliche Eigenschaften. — Wird das Baryt- oder Kalksalz längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich, indem ein Salz der

Beta-Orsellinsäure sich bildet. Stenhouse stellt diese Säure, die er Beta-Orsellesinsäure nennt, in gleicher Weise dar, wie die Alpha-Orsellesinsäure. Die Säure ist noch nicht genauer untersucht. Fe.

Orthit (von ὀρθός, gerade, in Bezug auf die geradlinig strahlige Gestalt der eingewachsenen Krystalle). Ueber die chemische Zusammensetzung dieses Minerals geben uns die folgenden Analysen Aufschluss:

	O				A			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Kieselerde . .	36,25	32,00	36,24	33,60	34,93	32,77	32,70	33,81
Thonerde . . .	14,00	14,80	8,18	12,58	14,26	14,32	14,09	13,04
Eisenoxydul . .	11,42	12,44	9,06	13,48	14,90	14,76	15,31	15,65
Ceroxydul . . .	17,39	19,44	4,98	4,56	21,43	20,01	20,28	20,50
Yttererde . . .	3,80	3,44	29,81	20,83	1,91	0,35	0,81	1,45
Kalkerde . . .	4,87	7,84	5,48	9,59	10,42	11,18	11,07	9,42
Manganoxydul	1,36	3,40	—	—	0,85	1,12	— ¹⁾	— ³⁾
Talkerde . . .	—	—	0,61	1,60	0,86	0,50	— ²⁾	0,38
Kali	—	—	0,61	0,62	—	0,76	— ²⁾	0,67
Wasser	8,70	5,36	4,59	3,34	0,52	2,51	2,56	3,38
	97,79	98,72	99,96	100,00	100,08	98,28	96,82	98,30

¹⁾ Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

²⁾ Talkerde und Kali wurden nicht bestimmt.

³⁾ Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

	A							
	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
Kieselerde . . .	32,93	33,05	34,47	33,02	34,69	35,15	35,75	34,00
Thonerde . . .	15,54	15,29	14,36	15,23	15,58	16,23	15,49	16,40
Eisenoxydul . .	4,21	16,64	15,14	15,10	14,42	15,55	15,19	15,51
Ceroxydul . . .	20,01	20,55	22,45	21,60	19,65	19,14	19,96	21,53
Yttererde	0,59	1,18	—	—	—	—	—	—
Kalkerde	6,76	10,18	10,20	11,08	11,90	12,02	11,25	11,75
Manganoxydul .	0,39)	1,58	—	0,40	1,55	0,98	—	—
Talkerde	2,15)		1,08	—	1,09	0,78	0,77	0,56
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	17,55	1,24	1,56	3,00	0,52	0,50	—	—
	100,13	99,71	99,26	99,43	99,40	100,35	98,41	99,75

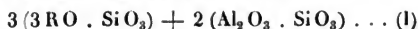
	A		C					
	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
Kieselerde . .	33,83	31,86	32,46	30,17	32,06	37,55	37,26	33,41
Thonerde . .	13,51	16,87	18,09	11,31	6,49	15,99	18,17	10,90
Eisenoxydul .	15,71	15,48	13,84	20,72	22,73	16,83	7,64	20,88
Ceroxydul . .	20,90	23,67	16,53	28,19	26,25	12,49	15,60	20,73
Yttererde . .	—	—	1,50	—	—	0,56	2,21	0,69
Kalkerde . . .	9,36	10,15	13,18	9,12	8,08	13,60	16,87	10,52
Manganoxydul	0,82	—	Spur	—	—	0,23	0,55	— ¹⁾
Talkerde . . .	1,40	1,67	1,02	—	1,16	0,22	—	—
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	2,95	1,11	3,40	—	0,60	1,80	2,16	3,12
	98,48	100,81	100,02	99,51	97,37	99,27	100,46	100,25

(1) Orthit von Finbo in Schweden, nach Berzelius; (2) O. von Gottliebsgang ebendas., nach Demselben; (3) und (4) O. von Ytterby, nach Berlin; (5) O. von Fille-Fjeld in Norwegen, nach Scheerer; (6) O. von Hittenröe ebendas., nach Demselben; (7) und (8) O. von ebendas., nach Demselben; (9) gelber O. von Eriksberg in Stockholm, nach Svanberg; (10) O. vom Thiergarten bei Stockholm, nach Berlin; (11) O. von Miask, nach Hermann; (12) O. von Iglorsoit in Grönland, nach Stromeyer; (13) und (14) O. von Jotun-Fjeld in Norwegen, nach Scheerer; (15) und (16) O. von Snarum ebendas., nach Demselben; (17) O. von West-Point bei New-York, nach Bergemann; (18) O. von East-Bradford in Pennsylvanien, nach Rammelsberg; (19) O. von Werchoturie, nach Hermann; (20) O. von Riddarhyttan in Schweden, nach Hisinger; (21) O. von ebendas., nach Scheerer; (22) O. von Schmiedefeld bei Suhle, nach Credner; (23) schwarzgrüner O. von Tunaberg in Schweden, nach A. Erdmann; (24) O. aus dem Plauenschen Grunde bei Dresden, nach Zschau.

Von den hier zusammengestellten Mineralien belegte man früher vorzugsweise die durch ihren Yttererdegehalt ausgezeichneten mit dem Namen Orthit (1 — 10, 19, 22 — 24), während man die übrigen (11 — 18) Allanit, und die eisenreiche Varietät dieses letzteren (20 — 21) Cerin nannte. Diese Unterscheidung ist jedoch, da sie nur

¹⁾ Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

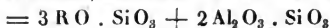
auf dem Austausch isomorpher Bestandtheile beruht, keine wesentliche; und es ist daher vorzuziehen, die Benennung Orthit auf sämtliche dieser Mineralien auszudehnen. Eine andere Frage ist es aber, ob sich die chemische Constitution aller Orthite durch ein und dieselbe Formel ausdrücken lasse? Die in der obigen tabellarischen Zusammenstellung mit A bezeichneten Mineralien (5 — 8 und 10 — 18) haben ein Sauerstoff-Verhältniss: $\text{SiO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{RO}$, welches der einfachen Proportion 5 : 2 : 3 nahe kommt, und daher der Formel



entspricht. Auch die mit C bezeichneten beiden Analysen (des schwedischen Cerins, 20 und 21), sowie die Analyse 24 führen zu jener Formel, wenn man hier eine grössere oder geringere Menge des Eisens als Oxyd annimmt und dadurch die fehlende Thonerde ersetzt. Die Orthite 1 — 4, 9, 19, 22 und 23 haben dagegen Zusammensetzungen, welche sich nicht durch jene Formel deuten lassen, indem theils ein höherer Kieselerdegehalt (1, 3, 22, 23), theils ein beträchtlicher Wassergehalt (1 — 4, 9, 19), theils auch eine zu grosse Thonerdemenge (23) in ihnen auftritt. Durch die Krystallform lässt sich keine Entscheidung über das gegenseitige Verhältniss aller dieser Mineralien gewinnen, da nur von den wenigsten derselben deutliche Krystalle gefunden worden sind. Soviel ist jedoch gewiss, dass die Orthite von Grönland (12) und von Hitteröe (6, 7 und 8) und der Orthit (Cerin) von Riddarhyttan (20, 21) dieselbe Krystallform besitzen ¹⁾, und dass auch die Orthite von Werchoturie (19), Miask (11) ²⁾ und aus dem Plauenschen Grunde (24) ³⁾ in der nämlichen Form auftreten. Hermann ⁴⁾ hat von dieser Form gezeigt, dass sie mit der des Epidot homöomorph sey. Indem man diese unerwartete Homöomorphie in einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung begründet glaubte, wurden Analysen einiger Orthite, namentlich in Betreff eines Eisenoxyd- und Eisenoxydul-Gehaltes angestellt. Rammelsberg ⁵⁾ und Hermann ⁶⁾ fanden hierbei in den Orthiten von Hitteröe und Miask, sowie neuerlich Rammelsberg ⁷⁾ in dem Orthit von East-Bradford solche Eisenoxymengen, dass sie daraus für diese Orthite die Formel



d. h. die Granat-Formel, ableiteten. Da aber die Formel des Epidot



ist, so giebt dieses Resultat keinen besseren Aufschluss über den Grund jener Homöomorphie, als die zuerst angeführte Formel (I). Auch Bergemann ⁸⁾ hat bei seiner Analyse des Orthit von West-Point (17) auf einen Eisenoxydgehalt Rücksicht genommen, und folgende Zusammensetzung gefunden:

¹⁾ Haidinger in Transact. of the royal soc. of Edinb. 1825. — G. Rose, Elem. d. Krystallographie, 1. Aufl. S. 165. — Th. Scheerer in Gaa Norwegica Heft 2, S. 323.

²⁾ Hermann in Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 33 und 99.

³⁾ Zschau in v. Leonh. u. Bronn's Jahrb. 1852, S. 652.

⁴⁾ In der oben angeführten Abhandlung.

⁵⁾ Annal. der Physik, Bd. 76, S. 96.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 99.

⁷⁾ Annal. der Physik, Bd. 80, S. 283.

⁸⁾ Annal. der Physik, Bd. 84, S. 485.

		Sauerstoff.
Kieselerde . . .	33,83 . . .	17,56
Thonerde . . .	13,51 . . .	6,35
Eisenoxyd . . .	3,33 . . .	1,00
Eisenoxydul . . .	12,71 . . .	3,01
Manganoxydul . . .	0,82 . . .	3,10
Ceroxydul . . .	20,90 . . .	2,67
Kalkerde . . .	9,36 . . .	0,56
Talkerde . . .	1,40 . . .	2,62
Wasser . . .	2,95 . . .	
	98,81	

also entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$\text{SiO}_3 : \text{R}_2\text{O}_3 : \text{RO} : \text{HO} = 17,56 : 7,35 : 9,34 : 2,62,$$

während Formel (I) erfordert: 17,56 : 7,02 : 10,53.

Nimmt man zugleich auf den Wassergehalt Rücksicht, und bringt denselben als basisches Wasser (3 At. HO = 1 At. RO) in Rechnung, so ergibt sich eine Sauerstoff-Proportion

$$\text{SiO}_3 : \text{R}_2\text{O}_3 : (\text{RO}) = 17,56 : 7,35 : 10,21,$$

welche mithin sehr genau der Formel (I) entspricht.

Hiernach gewinnt es Wahrscheinlichkeit, dass es sowohl Orthite giebt, welche nach Formel (I) als solche, welche nach Formel (II) zusammengesetzt sind; und möglicherweise werden uns spätere Untersuchungen dergleichen von noch anderer Zusammensetzung kennen lehren.

Die meisten Orthite werden von Salzsäure aufgeschlossen. Eine Ausnahme hiervon machen die Orthite von Riddarhyttan (20, 21), Snarum (15, 16) und der gelbe Orthit von Eriksberg (9). Dass erstere beide, welche wasserfrei sind, der Einwirkung der Salzsäure widerstehen, während die wasserhaltigen Orthite hierdurch zersetzt werden, erscheint begreiflich; allein sehr paradox ist das Verhalten jenes gelben wasserreichsten Orthit, dessen Wassergehalt die außerordentliche Höhe von 17,55 Proc. erreicht. Werden die durch Salzsäure aufschliessbaren Orthite geglüht, so werden sie alsdann nicht mehr durch jene Säure zerlegt. Manche Orthite, wie namentlich die von Fille-Fjeld (5) und Jotun-Fjeld (13 und 14), zeigen hierbei das den pyrognomischen Mineralien (s. d.) eigenthümliche Lichtphänomen und nehmen um etwa 6 — 7 Proc an ihrem specif. Gewichte zu ¹⁾. — Die Farbe der Orthite ist meist dunkelschwarz, seltener braun. Als ein Orthit von gelber Farbe ist bisher nur der eben erwähnte von Eriksberg bekannt. Nach Svanberg ²⁾ soll sich in der Umgegend von Stockholm als grosse Seltenheit auch ein zinnberrother Orthit finden. Fast alle Orthite besitzen Glasglanz, muschligen Bruch und ein zwischen 3,2 und 3,5 liegendes specif. Gewicht. Die specifischen Gewichte jener durch Säuren unaufschliessbaren Orthite von Snarum, Riddarhyttan und Eriksberg sind dagegen respective = 3,97, 3,77 — 3,80 und 2,78. — Früher waren als Fundstätten der Orthite hauptsächlich nur einige Orte Schwedens und Grönlands bekannt; jetzt kennt man solche Fundstätten in grosser Anzahl und zwar, ausser in den genannten Ländern, in Norwegen, Nord-Amerika, Russisch Finnland und Deutschland (Schmiedefeld

¹⁾ Annal. der Physik, Bd. 51, S. 493.

²⁾ Kongl. Vetensk. Acad. Förb. 1846, S. 86.

bei Suhl, Plauenscher Grund, Moritzburg, Reinsberg bei Freiberg in Sachsen). Auch in Schlesien fand G. Rose ein orthitartiges Mineral. Die von Kern dt analysirten cerhaltigen Silicate von Boden bei Marienberg in Sachsen dürften dagegen wohl eher dem Gadolinit (s. d.) als dem Orthit verwandt seyn. — Als Gebirgsarten, in welchen man bisher Orthite angetroffen hat, sind besonders zu nennen: Gneus, Granit, Syenit, körniger Kalk. — Nach Nordenskjöld umschließen die Epidotkrystalle von Helsingfors häufig einen Kern von Orthit, was besonders in Betreff der gedachten Homöomorphie beider Mineralien von Interesse ist. Th. S.

Orthoklas (in Bezug auf seine beiden vollkommenen, sich rechtwinklig schneidenden Spaltungsrichtungen) heist der am häufigsten vorkommende Feldspath, von der Zusammensetzung $RO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_3$ und mit ausschließlichem oder doch vorherrschendem Kaligehalte im Gliede RO. Man sehe den Art. Feldspath und Oligoklas. Th. S.

Orthrin (von *ορθρος* Morgendämmerung) oder Proin (von *πρωι* Anfang des Tages). Berzelius schlug diese Namen für das sauerstoffhaltige Benzoylradical vor, nachdem Wöhler und Liebig die Existenz desselben in der Benzoësäure, dem Bittermandelöl und dessen Derivaten durch ihre classische Untersuchung nachgewiesen hatten, um damit auszusprechen, dass mit jener Untersuchung ein neuer Tag für die theoretische organische Chemie angebrochen sey. Fe.

Oryctochemie, Mineralchemie, im Gegensatz von Pflanzen- und Thierchemie, umfasst im weitesten Sinne des Wortes die gesammte Anwendung der chemischen Lehren auf das Mineralreich und die daraus gewonnenen mineralischen Substanzen. In dieser Bedeutung fallen die Begriffe Oryctochemie und unorganische Chemie zusammen. Gewöhnlich aber fasst man den Begriff der ersteren enger, indem man darunter nur die Anwendung der Chemie auf die Mineralien allein, oder sogar nur die Lehre von der chemischen Zerlegung derselben versteht. Doch ist es jedenfalls richtiger, auch die Lehre von der geologisch-chemischen Entstehung und künstlichen Erzeugung der Mineralien in die Oryctochemie aufzunehmen. In beiden Gebieten haben Forschungen neuerer und neuester Zeit sehr schätzenswerthes und beträchtliches Material zum Aufbau neuer Lehrgebäude geliefert. Th. S.

Osman-Osmiumsäure ¹⁾. Eine aus Osmium, Stickstoff und Sauerstoff bestehende, gepaarte Säure. Formel: OsN, OsO_4 . Von Fritzsche und Struve entdeckt. Nach ihrer Ansicht besteht sie aus Osmiumsäure, gepaart mit Stickstoffosmium (wofür sie den Namen Osman vorschlagen). Zur Bildung des Stickstoffosmiums, OsN , müsste Osmiumsäure, OsO_4 , durch NH_3 zersetzt werden; wohin das vierte Aeq. Sauerstoff kommt, wissen sie nicht anzugeben. Gerhardt ²⁾ nimmt in Beziehung hierauf die Zusammensetzung: Os_2O_5N an.

Die Säure entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Osmium-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 97; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 263.

²⁾ Journ. pharm. [3], T. XII, p. 304.

säure und osmiumsaure Salze (s. d.). Um sie rein zu erhalten, zersetzt man am besten das Barytsalz mit Schwefelsäure oder das Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure. In verdünnter Lösung, als gelbe Flüssigkeit, hält sie sich mehrere Tage lang unzersetzt; ist sie jedoch zu concentrirt, so bräunt sie sich bald unter Gasentwicklung, Abscheidung eines schwarzen, osmiumhaltigen, nicht explodirenden Körpers und Freiwerden von Osmiumsäure. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Verdunsten im luftleeren Raume. Die Osman-Osmiumsäure treibt aus den kohlen sauren Salzen Kohlensäure aus und zersetzt selbst Chlorkalium theilweise. Durch Säuren erfährt sie in der Kälte keine Zersetzung, in der Wärme aber unter Freiwerden von Osmiumsäure. Zink löst sie unter geringer Gasentwicklung auf, wird aber dabei selbst theilweise zersetzt. Gr.

Osman-Osmiumsäure Salze. Sie lassen sich entweder direct durch Einwirkung von Osmiumsäure auf in Ammoniak gelöste Oxyde, oder durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen, oder auch durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlormetallen darstellen. Diese Salze enthalten auf 1 Aeq. Säure 1 oder 2 Aeq. Basis, sind löslich, größtentheils krystallisirbar und zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion, einige auch durch Schlag, in Osmiumsäure und metallisches Osmium. Von Säuren werden sie in der Kälte nicht zersetzt.

Osman-osmiumsaures Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{OsN}, \text{OsO}_4$, wird entweder unmittelbar durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säure, oder durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorammonium bereitet. Es bildet große, gelbe Krystalle, welche mit denen des Kalisalzes isomorph zu seyn scheinen; ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verpufft bei 125°C .

Osman-osmiumsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{OsN}, \text{OsO}_4$, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorbaryum dargestellt, krystallisirt, über Schwefelsäure abgedampft, in gelben, glänzenden Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser und verpufft bei etwa 150°C .

Osman-osmiumsaures Bleioxyd. Eine weingeistige Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, giebt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich schon beim Auswaschen dunkel färbt und wahrscheinlich $2\text{PbO} \cdot \text{OsN}, \text{OsO}_4$ ist. — Die löslichen osman-osmiumsauren Salze geben mit neutralem essigsäurem Bleioxyd einen anfangs schmutziggelben, dann purpurroth werdenden Niederschlag, das Kalisalz mit einer Lösung von Chlorblei einen krystallinischen, gelben Niederschlag, welcher Chlorblei und osman-osmiumsaures Bleioxyd nach gleichen Aequivalenten enthält.

Osman-osmiumsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{OsN}, \text{OsO}_4$. Dieses Salz entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Osmiumsäure in überschüssigem Kali Aetzammoniak setzt, oder auch durch Auflösen fester Osmiumsäure in einer mit Aetzammoniak versetzten, concentrirten Kalilauge; in beiden Fällen scheidet sich dasselbe als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus. Beim Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser erhält man es in Form von Quadratoctaëdern mit Winkeln an den Seitenkanten von $116^\circ 5'$ und Endkantenwinkeln von $106^\circ 16'$. In Alkohol ist das Salz viel schwerer löslich als in Wasser; unlöslich in Aether; lässt sich ohne Zersetzung bis zu 180°C . erhitzen, färbt sich aber dabei etwas dunkler; stärker erhitzt, detonirt es. — Beim Uebergießen des Salzes mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure

entwickelt sich Chlor oder eine Oxydationsstufe desselben, die Chlorwasserstoffsäure färbt sich schön purpurroth und die Krystalle des Salzes bedecken sich mit einer Rinde von zweierlei kleinen, rothen Krystallen und verwandeln sich zuletzt ganz in dieselben. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verändert das Kalisalz bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei erhöhter Temperatur färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, dann braun und entwickelt Osmiumsäure; wird sie bis zum Aufhören dieser Entwicklung gekocht und zur Krystallisation abgedampft, so setzen sich drei verschiedene Salze ab, ein grünes in sechsseitigen Tafeln, ein grünes in Nadeln und ein rothes, welche sich alle schon beim Auflösen in Wasser zu zersetzen scheinen.

Osman-osmiumsaures Natron, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium dargestellt, ist leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Auflösung in ziemlich grossen, prismatischen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxyd, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Quecksilberchlorid erhalten, bildet prismatische Krystalle, welche sich sehr bald unter Schwärzung und Bildung von Osmiumsäure zersetzen.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxydul, wird als hellgelber, unkrystallinischer Niederschlag erhalten durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es ist unlöslich in Wasser und verflüchtigt sich ruhig beim Erhitzen.

Osman-osmiumsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{OsN}, \text{OsO}_4$, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumsäure in einer ammoniakalischen Lösung eines Silbersalzes und Uebersättigen mit Salpetersäure, oder wenn man eine ammoniakalische Lösung von Osmiumsäure mit überschüssiger Salpetersäure und dann mit Silberlösung versetzt, oder endlich durch Fällen löslicher osman-osmiumsaurer Salze mit Silberlösung. Bildet ein citrongelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und kalter Salpetersäure äusserst schwer, in Ammoniak sehr leicht löslich ist. Schwärzt sich am Licht; detonirt bei 80°C . heftig; ebenso durch Schlag oder Ueberleiten von Schwefelwasserstoff.

Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $\text{ZnO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{OsN}, \text{OsO}_4$. Mit Zinkoxyd bildet die Säure ein leicht lösliches, nicht näher untersuchtes Salz. Versetzt man dagegen eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak mit einem Zinksalze, so scheidet sich diese Doppelverbindung als ein hellgelbes, krystallinisches, luftbeständiges, durch Wasser aber leicht zersetzbares Pulver aus; ist in Ammoniak fast unlöslich. — Cadmium bildet eine entsprechende Verbindung. Gr.

Osmazom (von ὀσμή, Geruch und ζωμός, Fleischbrühe) nannte Thénard den in Alkohol löslichen nicht näher untersuchten Theil des wässerigen Fleischextracts, weil er diejenigen Bestandtheile enthält, die den Geruch und den Geschmack des Fleisches bedingen. Schon Thouvenel und später Berzelius hatten sich mit diesem Fleischextract beschäftigt; letzterer hatte darin ausser sogenannten extractiven Substanzen freie Milchsäure und milchsaurer Salze gefunden. Erst Liebig entdeckte in diesem Fleischextract ausser einigen nicht näher untersuchten Extractivmateriaen einige krystallisirbare Stickstoffverbindungen: Kreatin und Kreatinin, dann inosinsaure und milchsaurer Salze, Chlorkalium und Chlornatrium. Das Osmazom genannte Gemenge bildet mit etwas

Leim, mit phosphorsauren Alkalien und phosphorsaurer Bittererde und einigen anderen extractiven Materien die löslichen Bestandtheile der wässerigen Fleischbrühe. 100 Theile frisches fettfreies Ochsenfleisch geben, nach Berzelius und Liebig, ziemlich genau 3 Theile wässriges Extract; nahezu zwei Drittel davon sind in Alkohol löslich, oder genauer 100 Theile Muskelfleisch geben 1,8 Thle. Alkoholextract mit Salzen (Osmazom). (Vergl. d. Art. Fleisch und Fleischbrühe.) Dieses Extract ist fast gelbbraun, es zeigt den Geruch und Geschmack des Fleisches in sehr concentrirtem Grade, wird an der Luft feucht und fault leicht. Es löst sich in Wasser und Weingeist, seine Lösung wird durch Gerbsäure, Silbersalz, Quecksilberchlorid und Bleisalz gefällt. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd hellgrün, und in dieser Flüssigkeit wird das Kupfer weder durch Kali, noch durch Ammoniak oder Schwefelammonium angezeigt; Schwefelwasserstoff bildet darin einen rothbraunen, Kupfer und organische Substanz enthaltenden Niederschlag; auch Blutlaugensalz giebt einen rothen voluminösen Niederschlag. Fe.

Osmelith, ein von Breithaupt unterschiedenes zeolithartiges Mineral von Niederkirchen in Rheinbaiern, über dessen chemische Constitution die von Riegel ¹⁾ vorgenommene Untersuchung keinen genügenden Aufschluss giebt. Th. S.

Osmige Säure s. Osmiumsäuren.

Osmium ²⁾ — von ὄσμή wegen des starken, eigenthümlichen Geruches seines höchsten Oxydes. Einfacher, zu den Metallen gehöriger Körper; wurde 1803 von Tennant entdeckt, später aber hinsichtlich seiner Verbindungen von Berzelius genauer untersucht. Chemisches Zeichen: Os. Aequivalentgewicht: 1242,624 (Berzelius), 1244,2 (Regnault); 99,410 ($H = 1$).

Das Osmium wurde bis jetzt ausschließlich im Platinsande gefunden als steter Begleiter des Platins; gewöhnlich aber kommt es darin, mit Iridium in sehr verschiedenen Verhältnissen verbunden, als eine Legirung beider, Osmium-Iridium genannt, vor; letzteres macht zuweilen einen Bestandtheil des eigentlichen Platinerzes selbst aus. Ferner findet es sich, nach Hermann, im Platinsande des Ural in einem eigenthümlichen Mineral, dem Irit, worin es als Oxyd mit den Oxyden von Iridium, Eisen und Chrom verbunden ist. (S. d. Art. Platinerz, Osmium-Iridium, Platin-Iridium und Irit).

Zur Gewinnung des Osmiums verwendet man entweder die aus dem Platinerz ausgelesenen reinen Körner von Osmium-Iridium, oder den ganzen, bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser ungelöst bleibenden Rückstand. Die Darstellung fällt mit der des Iridiums zusammen. (S. Art. Iridium, Bd. IV, S. 99). Die als Destillat erhaltene Osmiumsäure wird durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure und

¹⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. 13, S. 1.

²⁾ Literatur: Gilb. Annal. Bd. XIX, S. 118 u. 254. Schweigg. Journ. Bd. XXIV, S. 21. Ann. der Physik, Bd. XIII, S. 527; Bd. XV, S. 209; Bd. XXXI, S. 161. Annal. de Chim. et de Phys. 1834, T. LV, p. 210. Ann. der Physik, Bd. XXXVI, S. 466. Compt. rend. T. XVIII, p. 144. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 467. Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XII, p. 513. Vetenskaps Acad. Handlingar, 1833, S. 315.

metallischem Quecksilber reducirt, und das gebildete Gemenge von Osmiumamalgam, flüssigem Quecksilber und Quecksilberchlorür in der Hitze mit Wasserstoffgas behandelt, wobei reines Osmiummetall zurückbleibt (Berzelius). Auch durch Glühen von Ammoniumosmiumchlorid erhält man metallisches Osmium; um hierbei ein Aufschwellen zu verhüten, setzt man $\frac{1}{3}$ Thl. Salmiak zu (Berzelius). Nach einer anderen Methode von Berzelius lässt man erwärmte Osmiumsäure in einem Strome von Wasserstoffgas verdunsten und leitet das Gasgemenge durch eine Röhre, welche an einer, einen Zoll langen Stelle glühend erhalten wird; hier setzt sich dann das Osmium als ein compacter Ring ab. — Nach Vauquelin versetzt man die wässrige Lösung der Osmiumsäure mit Chlorwasserstoffsäure und fällt durch Zink metallisches Osmium in schwarzen Flocken. Nach Abgießen des Zinkchlorürs wäscht man diese mehre Male mit schwefelsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser, und trocknet sie bei gelinder Wärme.

Das Osmium hat im compacten Zustande metallischen Glanz, wie Osmium-Iridiumerz, ein specifisches Gewicht von ungefähr 10; in seiner Verbindung mit Iridium ist es indessen ungleich schwerer. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, es ist dann schwarz und ohne Metallglanz, welchen es jedoch unter dem Polirstahl annimmt. In diesem pulverförmigen Zustande besitzt es, nach Berzelius, nur ein specif. Gew. von 7,0. Auf nassem Wege reducirt, zeigt es einen Stich in's Bläuliche. Das Osmium ist wohl geschmeidig genug, um es in dichten Platten erhalten zu können, allein es zerspringt sehr leicht durch Stofs zu Pulver. Es lässt sich in keinem Ofenfeuer schmelzen und verflüchtigen. Durch Erhitzen beim Ausschlusse der Luft erleidet es keine Veränderung; aber beim Zutritt der Luft wird es dadurch sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen, unangenehmen, etwas an Chlor erinnernden Geruch dieser Säure. Im fein vertheilten Zustande lässt sich das Osmium beim Zutritt der Luft entzünden und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält. Im compacten Zustande geschieht dies, nach Berzelius, nicht, sondern es hört auf, sich ferner zu oxydiren, sowie es aus dem Feuer genommen wird. Obgleich es eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so findet doch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft keine Oxydation statt; selbst bei einer Temperatur von 100° C. bemerkt man den Geruch der Osmiumsäure noch nicht. — Ueber die Krystallform vergl. Art. Iridium, Bd. IV, S. 104.

Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Osmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen verflüchtigen sich beide gemeinschaftlich. Von Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wahrscheinlich nur vermöge der größeren Concentration der Säure, da durch die Auflösung nur Osmiumsäure und kein Osmiumchlorid gebildet wird; am leichtesten löst es sich in rauchender Salpetersäure, besonders beim Erwärmen auf. Das Osmium verliert indessen seine Auflösbarkeit in Säuren, wenn es beim Abschlusse der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist; um ihm die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen, wiederzugeben, muss es mit Salpeter zusammengeschmolzen werden. — Chlorgas verändert das Osmium bei gewöhnlicher Temperatur nicht; leitet man aber das Gas über erhitztes Osmium, so bildet sich theils grünes Osmiumchlorür, theils rothes Osmiumchlorid. — Aetzende

und salpetersaure Alkalien greifen das Osmium bei Rothglühhitze stark an, unter Bildung von osmiumsauren Alkalien. — Leitet man über Osmium bei erhöhter Temperatur Wasserdämpfe, so werden diese, nach Regnault, im Anfange etwas zersetzt; die Zersetzung hört indessen bald auf, und es ist ungewiss, ob dieselbe nicht von Unreinigkeiten im Osmium herrührt. — Osmium, auf Platinblech in die Weingeistflamme gebracht, bewirkt ein plötzliches Leuchten der Flamme, gleich als wenn reines, ölbildendes Gas verbrennt.

Osmium; Bestimmung desselben und Scheidung von anderen Metallen. Die Osmiumverbindungen sind alle sehr leicht daran zu erkennen, dass ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschuss von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch der flüchtigen Osmiumsäure entwickeln; ferner noch daran, dass sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft, denselben charakteristischen Geruch entwickelt. — Enthalten jedoch die Osmiumverbindungen Iridium, so widerstehen sie der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffes weit stärker als sonst. In diesem Falle ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoff zu reduciren, da man im metallischen Zustande kleine Mengen von Osmium im Iridium leicht an dem Verhalten in der Weingeistflamme entdecken kann. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxydes mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Befindet sich dasselbe in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und ist diese durch Königswasser vollkommen auflösbar, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, welche mit einer Vorlage versehen ist; bei vorsichtigem Destilliren und gutem Abkühlen der Vorlage hat man nach beendigter Operation in dem Destillate alles Osmium als Osmiumsäure. Um sicher zu seyn, dass man alles Osmium in die höchste Oxydationsstufe übergeführt und im Desillat erhalten habe, ist es rathsam, von neuem Königswasser in die Retorte zu gießen und die Destillation so lange zu wiederholen, bis keine Osmiumsäure mehr übergeht. Man kann nun die Menge des Osmiums in der Osmiumsäure auf verschiedene Weise bestimmen.

Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius, am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen und mit Ammoniak oder einem anderen Alkali so zu sättigen, dass die Säure noch etwas vorwaltet. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine verschließbare Flasche, leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung hindurch und lässt dann die verkorkte Flasche einige Tage ruhig stehen, bis sich das Schwefelosmium vollständig abgesetzt hat. Letzteres wird auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil dasselbe Feuchtigkeitzurückhält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt 50 bis 52 Proc. — Fritzsche und Struve schlagen vor, das getrocknete Schwefelosmium zur Verjagung des überschüssigen Schwefels und der entstandenen Schwefelsäure in einem Strome von Kohlensäure zu erhitzen, darauf zu wiegen, durch Königswasser vollständig zu oxydiren, die Schwefelsäure mit Baryt auszufällen und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels im Schwefel-

osmium zu berechnen, wonach sich die Menge des Osmiums aus dem Verlust ergibt. Claus macht darauf aufmerksam, dass, wenn die Auflösung der Osmiumsäure viel Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Schwefelwasserstoffgas, selbst wenn man die Säuren durch Alkalien abstumpft, nicht die ganze Menge des Osmiums als Schwefelosmium gefällt werden kann. Er schlägt für diesen Fall eine nochmalige Destillation der Auflösung vor, wobei die Osmiumsäure, indem sie sich weit früher verflüchtigt als die anderen Säuren, sehr gut von diesen getrennt werden kann. Der hieraus erwachsende Verlust an Osmium ist unbedeutend.

Ist die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man die Auflösung vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dass sich Quecksilberchlorür bilden kann. Der hierdurch erhaltene Niederschlag besteht dann aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält. Dieses Gemenge erhitzt man in einer Kugelhöhle in einem Strome von Wasserstoffgas; die Dämpfe des Quecksilbers, sowie des Chlorürs, entweichen mit dem Wasserstoffgas, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt, dessen Gewicht man alsdann bestimmt. Um das im Filtrate noch befindliche Osmium zu erhalten, neutralisirt man die Säure durch Ammoniak, dampft zur Trockne ab und erhitzt die Masse in einer Retorte, wobei das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt und das darin etwa enthaltene Quecksilber mit dem Chlorammonium als ein Doppelsalz verflüchtigt wird.

Nach Döbereiner kann man das Osmium aus Flüssigkeiten und selbst aus der Auflösung der Osmiumsäure in Kali durch Ameisensäure metallisch als ein tief dunkelblaues Pulver abscheiden. Diese Methode ist jedoch zur quantitativen Bestimmung des Osmiums weniger geeignet.

Die Trennung des Osmiums von anderen Metallen lässt sich wegen der Flüchtigkeit seines Oxydes, wenn die Verbindung auflösbar ist, leicht durch Erhitzen bewerkstelligen. Dagegen ist die Scheidung von Iridium aus der natürlich vorkommenden Legirung, Osmium-Iridium, sehr schwierig, weil eines Theils diese Legirung schwer auflösbar ist, andern Theils sich das Osmium in derselben durch Glühen bei Luftzutritt leicht zu Osmiumsäure oxydirt. Nach einem früheren Verfahren von Berzelius kocht man das in einem Stahlmörser äußerst fein gepulverte Osmium-Iridium zur Entfernung des abgeriebenen Eisens zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt hierauf das gut ausgewaschene Pulver mit dem gleichen Gewichte frisch geschmolzenen Salpeters in einer kleinen Porcellanretorte, versehen mit einer tubulirten Vorlage, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak führt. Anfangs giebt man sehr gelinde Hitze, damit die Gasentwicklung nicht zu heftig vor sich geht, verstärkt jedoch dieselbe gegen das Ende der Operation bis zum Weissglühen. Nachdem die Gasentwicklung beendet und die Retorte erkaltet ist, behandelt man den Inhalt derselben mit kaltem Wasser, bringt die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel und vermischt sie hierin mit so viel Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, dass sie stark sauer wird und nach Osmiumsäure riecht. Die klare Flüssigkeit wird in einer Retorte mit sehr gut abgekühlter Vorlage de-

stillirt, der ungelöste Rückstand ebenfalls mit Königswasser vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer gewissen Menge Osmium enthält. Den Rückstand in beiden Retorten nach der Destillation filtrirt man, versetzt mit Chlorkalium und verjagt die überschüssige Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure durch Eindampfen. Beim nunmehrigen Erhitzen der trockenen Salzmasse mit kohlensaurem Natron fängt man die entweichende Osmiumsäure wieder wie vorher auf und erhält beim Auflösen des Rückstandes in Wasser ungelöst bleibendes Iridiumoxyd, welches indessen immer noch einen größeren oder geringeren Antheil Osmium zurückhält. Man kann es hiervon befreien durch mehrmalige Reduction mit Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze, und nachherige Oxydation, indem man es an offener Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als noch der Geruch von Osmiumsäure zu bemerken ist. Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, wie oben angeführt wurde. Die kleine Menge dieses Metalls, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt wurde, ergibt sich aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wiegt und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und Reduciren wieder bestimmt. — *Fremy* schlägt zur Trennung beider vor, sie aus der Auflösung in Königswasser durch Chlorammonium als Doppelsalze zu fällen, den Niederschlag mit Wasser anzurühren und durch das Gemenge schwellige Säure zu leiten. Das Iridiumchlorid zersetzt sich dabei in Sesquichlorid und bleibt in Lösung, während das Ammonium-Osmiumchlorid nicht zersetzt wird und in der Flüssigkeit ungelöst bleibt, wenn sie viel Chlorammonium enthält. Die Lösung setzt beim Verdunsten das Ammonium-Iridiumsesquichlorid in Krystallen ab, welche bei vorsichtigem Erhitzen metallisches Iridium in Krystallen zurücklassen. — Das Osmiumdoppelsalz verwandelt sich in einem Strome von Wasserstoffgas in metallisches Osmium.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Iridiums angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verluste bestimmt. *Berzelius* giebt hierzu folgendes Verfahren an: Das höchst fein zertheilte Osmium-Iridium wird in einem Gold- oder Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen. Man setzt letzteres nur nach und nach zu dem Metallpulver und wendet im Anfange so wenig an, dass das Pulver nur damit getränkt, nicht aber bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft begünstigt, die Oxydation sehr rasch von Statten geht. Ein Zusatz von etwas chloresauerm Kali beschleunigt zwar die Auflösung des Metallpulvers sehr, doch kann bei dem starken Aufbrausen leicht ein Verlust entstehen. Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen und man fährt, wenn man ungefähr 1 Grm. des Metallpulvers angewendet hat, $1\frac{1}{2}$ Stunden damit fort, unter wiederholtem Umrühren der Masse mit einem kleinen goldenen Stabe. In der Regel bleibt beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser ein ungelöster, nicht oxydirter Rückstand; dieser wird mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, das blaue, ungelöste Iridiumoxyd vorsichtig vom nicht angegriffenen Metallpulver durch Schlämmen getrennt, das Gewicht des letzteren bestimmt und von der angewandten Menge abgezogen. Die alkalische Flüssigkeit

übersättigt man darauf mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Osmiumsäure entwickelt, verdunstet das Ganze, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, in einem offenen Gefäße zur Trockne, löst die Salzmasse wieder in Wasser, versetzt die Lösung so lange mit kohlensaurem Natron, bis sie schwach alkalisch reagirt, dampft zur Trockne ein und erhitzt die Masse zum Glühen. Die Salzmasse wird nun abermals mit Wasser behandelt; riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so digerirt man sie so lange, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Beim Filtriren bleibt auf dem Filter schwarzblaues Iridiumoxyd, welches mit einer schwachen Auflösung von Chlorammonium gewaschen werden muss; zuletzt entfernt man den Salmiak mit etwas Weingeist. Das Iridiumoxyd wird dann mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, um etwa darin enthaltenes Rhodium oder Palladium zu trennen, und nun zum letzten Male mit Wasserstoffgas reducirt und gewogen.

Die beste Methode, das Osmium-Iridium zu zersetzen, ist die von Fritzsche und Struve ¹⁾ angegebene. Man schmilzt hiernach in einem geräumigen Tigel über der Spirituslampe gleiche Theile von Kalihydrat und chlorsaurem Kali zusammen, und trägt in die geschmolzene Masse das Dreifache des Gewichts unzerkleinertes Osmium-Iridium ein. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, wo die Sauerstoffgasentwicklung aus dem chlorsauren Kali anfängt; mit dieser beginnt auch zugleich die Einwirkung der geschmolzenen Masse auf das Osmium-Iridium, was sich an der nun eintretenden gelbbraunen Färbung zu erkennen giebt. Die Masse fängt jetzt bei einer verhältnissmässig nur wenig erhöhten Temperatur an so stark zu schäumen und zu steigen, dass man das Feuer mässigen muss, und wird dabei so dickflüssig, dass sehr bald alles Osmium-Iridium, welches bisher auf dem Boden lag, in der durch die Sauerstoffgasentwicklung grosse Blasen werfenden Masse schwebend erhalten und dadurch der Einwirkung um Vieles zugänglicher gemacht wird. Von nun an bedarf es der weiteren Erhitzung fast gar nicht mehr; die Einwirkung schreitet energisch fort, die Masse nimmt eine fast schwarze Farbe an und die Operation ist beendet, sobald das Schäumen aufhört und die Masse fest wird. Mit dem Festwerden beginnt nun auch eine geringe Entwicklung von Osmiumsäuredämpfen; das Erhitzen braucht man nicht mehr fortzusetzen. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und erhält eine orangegelbe Lösung, welche Osmium und Ruthenium enthält und einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich von dem nicht aufgeschlossenen Osmium-Iridium sehr leicht durch Schlämmen trennen lässt. — Die Verfasser empfehlen zu diesem Aufschlusse Tiegel von Eisen, bei deren Anwendung indessen zu berücksichtigen ist, dass die erhaltenen Producte sehr durch Eisenoxyd verunreinigt seyn müssen; aus ähnlichen Gründen sind Porcellan-, Platin- und Silbertiegel nicht gut anwendbar.

Viel leichter lassen sich andere Abänderungen des Osmium-Iridiums, welche sich durch eine dunkle Farbe von dem schwer zersetzbaren lichten Osmium-Iridium unterscheiden, mit diesem aber gemeinschaftlich vorkommen, zerlegen. Sie verlieren beim Erhitzen ihren metallischen Glanz und verbreiten dabei den durchdringenden Geruch der Osmiumsäure. Die Untersuchung geschieht, nach Berzelius, auf

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 483.

folgende Weise: Die Legirung wird in einem kleinen, gewogenen Platintiegel bei gelinder Weißglühhitze geröstet. Nach einer Viertelstunde hat sie ihr Ansehen verändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt. Um das Rösten zu beschleunigen, benetzt man die innere Seite des glühenden Tiegels mit einem Glasstabe, welcher in rectificirtes Terpenöl getaucht worden ist, wodurch das Iridium nicht nur durch den Dampf des Oels reducirt, sondern zugleich auch unter Erglügen mit Kohle verbunden wird, worauf es nach dem Verdunsten des Oels wieder mit dem Geruche nach Osmiumsäure verbrennt. Man wiederholt diese Operation so oft, bis kein Gewichtsverlust mehr dadurch entsteht. Der Rückstand wird mit Wasserstoffgas reducirt. — Ueber die Trennung des Osmiums von den anderen begleitenden Metallen s. Art. Platin.

Gr.

Osmiumamalgam s. Osmium-Legirungen.

Osmiumbioxyd s. Osmiumoxyde.

Osmiumchloride. Das Osmium vereinigt sich mit Chlor in vier verschiedenen Verhältnissen: zu Osmiumchlorür: OsCl , Osmiumsesquichlorid: Os_2Cl_3 , Osmiumchlorid: OsCl_2 , und Osmiumtrichlorid: OsCl_3 .

Osmiumchlorür.

Einfach-Chlorosmium, OsCl , entsteht, wenn man trockenes Chlorgas über Osmium leitet; bildet dunkelgrüne, sublimirbare Krystallnadeln. Es löst sich in Wasser, doch zersetzt es sich dabei, unter Bildung flüchtiger Osmiumsäure, welche sich auflöst, während metallisches Osmium in bläulichen Flocken niederfällt und Chlorwasserstoffsäure frei wird.

Osmiumchlorür-Doppelsalze. Das Osmiumchlorür bildet Doppelsalze mit Chlorammonium, Chlorkalium und Quecksilberchlorür. — Ammonium-Osmiumchlorür, Einfachchlorosmium-Salmiak, Einfach-Chlorosmiumammonium, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{OsCl}$, ist wahrscheinlich die Verbindung, welche entsteht, wenn man das über erhitztes Osmium geleitete Chlorgas, dem noch Osmiumchlorid beige mengt ist, in wässrigem Ammoniak auffängt. Verjagt man aus der braunen Lösung durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und liefert beim Verdampfen bis zur Trockne einen braunen Rückstand, welcher, durch vorsichtiges Erhitzen im bedeckten Tiegel vom überschüssigen Chlorammonium befreit, eine grünlüche Farbe annimmt. — Dieselbe Verbindung scheint sich auch zu bilden, wenn man Kalium-Osmiumchlorid in wässrigem Ammoniak löst; es bleibt dann ebenfalls ein dunkelgrünes Pulver zurück. Dampft man das Filtrat hiervon ab und erhitzt den Rückstand bis zur anfangenden Verflüchtigung des Salmiaks, so erhält man im Rückstande Ammonium-Osmiumchlorür, gemengt mit Chlorkalium. — Kalium-Osmiumchlorür, Einfach-Chlorosmiumkalium, $\text{KCl} + \text{OsCl}$, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumchlorür und Chlorkalium in möglichst wenig Wasser, Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit wenig Wasser, welches das überschüssige Chlorkalium größtentheils zurücklässt. Aus dieser Lösung erhält man das Doppelsalz beim Verdunsten in hellbraunen Säulen, aus welchen durch Weingeist das Osmium reducirt wird. — Oder man vermischt die wässrige

Lösung des Kalium-Osmiumchlorids mit Weingeist, filtrirt, destillirt das gelbe Filtrat oder setzt es der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, wobei sich eine ätherische Substanz entwickelt und viel metallisches Osmium niederfällt. Ueberlässt man das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich an den Wandungen des Gefäßes dunkelgrüne, undeutliche Krystalle ab, welche in Wasser viel leichter, als in Weingeist, mit grüner Farbe löslich sind. — Quecksilber-Osmiumchlorür, Einfachchlorosmium-Quecksilber, $\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{OsCl}$. Ueberlässt man eine Lösung von Osmiumsäure in wässriger Chlorwasserstoffsäure mit Quecksilber der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich, nach beendigter Reduction, aus der bräunlichen Flüssigkeit diese Doppelverbindung als ein durchsichtiges, glänzendes, purpurrothes, amorphes Salz, von metallischem Geschmacke ab. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Eisen oder Zink bloß Quecksilber, während Eisenosmiumchlorid oder Zinkosmiumchlorid in Lösung bleiben (Berzelius).

Osmiums sesquichlorid.

Osmiums sesquichlorür (Berzelius), Anderthalb-Chlorosmium, Os_2Cl_3 , ist bis jetzt nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Chlorammonium bekannt, und scheint eine braune oder purpurrothe Farbe zu besitzen. Stellt man gesättigte wässrige Osmiumsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruches zusammen, und dampft die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure ab, so bleibt ein glänzender, purpurner Firniss von metallischem Geschmack, welcher die Haut schwärzt, an der Luft weich wird und sich in Wasser und Weingeist löst. Die wässrige Lösung giebt mit Alkalien zuerst eine purpurbraune, klare Flüssigkeit, welche bei gelinder Digestion schwarzes Oxyd absetzt (Berzelius).

Osmiums sesquichlorid-Doppelsalze. Das Osmiums sesquichlorid bildet mit Chlorammonium und Chlorkalium Doppelsalze; letzteres jedoch ist noch zweifelhaft. Ammonium-Osmiums sesquichlorid, Anderthalbchlorosmium-Salmiak, Anderthalb-Chlorosmiumammonium, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Os}_2\text{Cl}_3$, wird erhalten durch Auflösen des Osmiums sesquioxids-Ammoniaks in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der dunkelgelbbraunen Lösung zur Trockne. Es bildet eine braunschwarze, amorphe, luftbeständige Masse; schmilzt unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, wobei Osmium zurückbleibt. Es ist in Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich; wird es jedoch zu stark erhitzt, so bleibt ein unlösliches, basisches Salz in Form von braunen Flocken zurück; in Weingeist ist die Verbindung etwas weniger löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt, selbst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure, Zink nur einen kleinen Theil des Osmiums, und Eisen gar nichts. — Kalium-Osmiums sesquichlorid, Anderthalbchlorosmium-Chlorkalium, $\text{KCl} + \text{Os}_2\text{Cl}_3$. Diese Verbindung ist noch zweifelhaft. Versetzt man gesättigte wässrige Osmiumsäure mit Kali, darauf mit Chlorwasserstoffsäure und lässt Quecksilber darauf einwirken, bis aller Geruch verschwunden ist, so erhält man beim Verdampfen des Filtrats ein mit freiem Chlorkalium gemengtes braunes Doppelsalz, wenig löslich in Weingeist (Berzelius).

Osmiumchlorid.

Zweifach-Chlorosmium, OsCl_2 , bildet sich, wenn man Chlor-

gas über erhitztes Osmium leitet, neben Osmiumchlorür, als ein dunkelgelber Nebel, welcher sich zu einem rothen Pulver verdichtet; es ist flüchtiger als das Chlorür. Bei Anwendung von feuchtem Chlorgas oder bei Einwirkung der Luft auf das Chlorid überzieht sich dieses zuerst mit einer durchsichtigen, gelben Schicht, nach und nach verwandelt es sich in eine dunkelzinnoberrothe, krystallinische Masse, welche in der Wärme der Hand schon schmilzt, und weiterhin in der Röhre in gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln und Blätter, ebenso leicht schmelzbar, welche wahrscheinlich einen größeren Wassergehalt, als die rothen Krystalle besitzen, vielleicht aber auch im Chlorgehalte verschieden sind. Das Osmiumchlorid löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe; mit mehr Wasser färbt sich die Lösung grün, wird darauf sehr bald undurchsichtig und zersetzt sich unter gänzlicher Entfärbung.

Osmiumchlorid-Doppelsalze. Kalium-Osmiumchlorid, Zweifach-Chlorosmiumkalium, $\text{KCl} + \text{OsCl}_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Theile von metallischem Osmium und Chlorkalium innig mengt und in einem Strome von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Chlorgas wird langsam absorbirt; um einen Verlust an Osmium zu verhüten, fängt man den nicht absorbirten Theil des Chlors in Ammoniak auf. Das überschüssige Chlorkalium wird mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf das Doppelsalz in dunkelbraunen, glänzenden, regelmässigen Octaëdern auskrystallisirt, welche ein zinnoberrothes Pulver geben. Das Salz trägt gelindes Glühen, bei stärkerer Hitze aber entweicht Chlorgas neben wenig sublimirtem Osmiumchlorür, und Chlorkalium mit metallischem Osmium bleibt zurück. Mit Salpetersäure gekocht, entwickelt sich der charakteristische Geruch der Osmiumsäure. Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in kaltem Wasser mit citrongelber, noch leichter in kochendem mit brauner Farbe; beim Erkalten scheidet sich unzersetztes Salz als dunkler, krystallinischer Niederschlag wieder ab. Mit der wässrigen Lösung befeuchtetes Papier nimmt im Sonnenlichte durch Reduction eine nicht auszuwaschende blaue Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch schweflige Säure selbst beim Kochen nicht verändert (Berzelius). — Eine Doppelverbindung von Kalium-Osmiumchlorid und Kalium-Iridiumchlorid, $2(\text{KCl} \cdot \text{IrCl}_2) + \text{KCl} \cdot \text{OsCl}_2$, wird erhalten in braunschwarzen Octaëdern, wenn man das natürlich vorkommende Osmium-Iridium, mit Chlorkalium gemengt, in einem Strome von Chlorgas glüht. Dieses Salz, mit gleichviel kohlensaurem Natron gemengt und geglüht, entwickelt das meiste Osmium als Osmiumsäure, und lässt Iridiumsquesquioxyd mit noch etwas Osmiumoxyd zurück, welches durch Digeriren mit Königswasser und Glühen des hierauf reducirten Iridiums an der Luft entfernt werden kann (Hermann).

Osmiumtrichlorid.

Dreifach-Chlorosmium, Osmiumsquesquichlorid (Berzelius), OsCl_3 . Diese Verbindung ist für sich nicht bekannt, sondern nur als Doppelsalz mit Chlorammonium, als Ammonium-Osmiumtrichlorid, Dreifachchlorosmium-Salmiak, $3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{OsCl}_3$. Dieses Salz bildet sich, wenn man Osmiumsäure mit wässrigem Ammoniak sättigt, die Lösung einige Tage ruhig an einem dunklen Orte bei gewöhn-

licher Temperatur stehen lässt, dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit etwas Quecksilber schüttelt, bis der Geruch nach Osmiumsäure verschwunden ist, und die bräunlich purpurrothe Flüssigkeit, nach dem Abgießen des Quecksilbers, zur Trockne verdampft. Der dunkelbraune Rückstand wird mit Weingeist behandelt, wobei eine in Wasser mit braunrother Farbe lösliche Masse zurückbleibt, welche wahrscheinlich Ammonium-Osmiumsесquichlorid ist. Die prächtig rothe, weingeistige Lösung dagegen setzt beim freiwilligen Verdunsten das Ammonium-Osmiumtrichlorid als eine braune, verworren krystallinische Masse ab. Diese Verbindung zerlegt sich beim Erhitzen in Salmiak und Osmium; sie löst sich in wenig Wasser mit tief dunkelrother, in mehr Wasser mit purpur- oder rosenrother Farbe. Fixe Alkalien verändern in der Kälte die Farbe der Lösung nicht (Berzelius). Gr.

Osmium-Iridium, Osmiridium, eine natürlich vorkommende Legirung IrOs , welche Berzelius zusammengesetzt fand aus 49,34 Osmium, 46,77 Iridium, 3,15 Rhodium und 0,74 Eisen. Die letzteren beiden Metalle vertreten einen Theil des Iridiums. Doch scheinen auch Verbindungen mit höherem Osmiumgehalt vorzukommen, namentlich IrOs_2 , worin Berzelius 25 Iridium und 75 Osmium fand. Diese Verbindung unterscheiden einige Mineralogen durch den Namen Irid-Osmium. — Von keiner Säure merklich angreifbar. Vor dem Löthrohre ist das Osmium-Iridium vollkommen unveränderlich, während Irid-Osmium, wie G. Rose gezeigt hat, durch starkes Erhitzen seinen Glanz verliert, und sich dunkel färbt. Erhitzt man es in einer Weingeistflamme, so zeigt es die Reaction des Osmiums, indem es diese Flamme gelblich roth färbt und stark leuchtend macht. — Findet sich als seltenere Einmischung im uralischen und brasilianischen Platinsande in Gestalt von kleinen platten Körnern oder kleinen tafelförmigen hexagonalen Krystallen, mit vollkommener basischer Spaltbarkeit. Es ist zinnweiss, wenig dehnbar, von 19,38 — 19,47 (Osmium-Iridium) und 21,1 — 21,2 (Irid-Osmium) specif. Gewicht. Beide Arten sind durch Quarzhärte ausgezeichnet. Th. S.

Osmium-Legirungen. Osmiumamalgam oder eine Verbindung des Osmiums mit Quecksilber erhält man, nach Tennant, wenn man wässrige Osmiumsäure durch Quecksilber zersetzt. Das so erhaltene, weiche Amalgam wird durch Auspressen des überschüssigen Quecksilbers fester. Beim Destilliren des Amalgams bleibt metallisches Osmium in Pulverform zurück. — Osmium-Gold ist eine sehr dehnbare Legirung; leicht löslich in Königswasser; die Lösung liefert bei der Destillation Osmiumsäure. — Osmium-Kupfer. Sehr dehnbare Legirung, welche sich gegen Königswasser wie Osmium-Gold verhält (Tennant). Osmium-Iridium, s. d. Art. Gr.

Osmiumoxyde. Das Osmium verbindet sich mit Sauerstoff in fünf Verhältnissen; die daraus entstehenden Verbindungen sind folgende: Osmiumoxydul, OsO ; Osmiumsесquioxyd, Os_2O_3 ; Osmiumoxyd, OsO_2 ; Osmige Säure, OsO_3 ; Osmiumsäure, OsO_4 . Die beiden letzteren sind im Art. Osmiumsäuren beschrieben.

Osmiumoxydul.

Formel: OsO , wird, nach Berzelius, durch gelindes Glühen

des Osmiumoxydulhydrats in einem verschlossenen Gefäße erhalten. Es ist dunkelgrün, fast schwarz, und unterscheidet sich dadurch bedeutend von den Oxyden des Iridiums, dass es beim Erhitzen an der Luft das flüchtige, höchste Oxyd des Osmiums, die Osmiumsäure, giebt.

Osmiumoxydulhydrat entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Kalium-Osmiumchlorürs mit Kali versetzt; es scheidet sich dann nach einigen Stunden als grünschwarzer Niederschlag ab, welcher stets etwas Kali enthält, von welchem er durch Waschen mit Wasser nicht befreit werden kann. Das Filtrat behält etwas Oxydul mit grüngelber Farbe gelöst. Beim Erhitzen des Hydrats in verschlossenen Gefäßen bis zum anfängenden Glühen entweicht alles Wasser, jedoch ohne eine Spur von Osmiumsäure; es verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern unter Reduction zu metallischem Osmium. In Wasserstoff liefert es bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung, Wasser und metallisches Osmium. Das Osmiumoxydulhydrat löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, mit schwarzgrüner Farbe (Berzelius).

Osmiums sesquioxyd.

Osmiums sesquioxydul, (Berzelius), Os_2O_3 , ist nur in Verbindung mit Ammoniak bekannt.

Osmiums sesquioxyd-Ammoniak, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumsäure in überschüssigem wässerigen Ammoniak. Erwärmt man die rothgelbe Flüssigkeit eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefäße auf 40° bis 60° C., so tritt eine schwarzbraune Färbung ein, und zugleich entsteht ein Niederschlag (vergl. Osmiumsäure). Zuletzt verdampft man die dunkle Flüssigkeit, welche noch den größten Theil gelöst enthält, in einem offenen Gefäße, bis alles freie Ammoniak entwichen ist, und wäscht den schwarzen Niederschlag auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein braunschwarzes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen unter Zischen und Entwicklung von Stickgas und Wasserdampf und Reduction des Osmiums zersetzt, wobei die Masse leicht aus dem Gefäße geschleudert wird. Mit wässerigem Kali gekocht, dann gewaschen und getrocknet, verpufft es beim Erhitzen mit einem Knalle. Das Osmiums sesquioxyd-Ammoniak löst sich wenig in Säuren mit brauner Farbe, ist in Wasser unlöslich und wird durch Ameisensäure nicht reducirt. Von Kali und kohlen saurem Kali wird es gelöst (Berzelius).

Osmiumoxyd.

Formel: OsO_2 , wird, nach Berzelius, erhalten beim Erhitzen von Kalium-Osmiumchlorid mit trockenem kohlen sauren Natron in einer Retorte nicht ganz bis zum Glühen; sobald keine Entwicklung von Kohlensäure mehr stattfindet, zieht man den Rückstand mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure aus, wonach reines Oxyd zurückbleibt. Es entsteht ebenfalls, wenn man trockenes Osmiumoxydulhydrat in einem Strome von Kohlensäure erhitzt; mit dem Wasser entweicht dann stets etwas Osmiumsäure. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches bei Luftabschluss Rothglühhitze erträgt, ohne zersetzt zu werden, und durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird. Verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern.

Osmiumoxyd, blaues. Wird Osmium bei Luftzutritt in einer Retorte geglüht, so bildet sich zuerst ein weißes Sublimat von Osmiumsäure, hierauf blaues, bei durchfallendem Lichte grünes Oxyd (Vauquelin). Auch beim Erhitzen des Platinerzes erhält man dieses blaue, in Wasser unlösliche Sublimat (Descotils). Schweflige Säure bildet mit wässriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit, welche als schwefelsaures blaues Osmiumoxyd zu betrachten ist. Vielleicht ist dieses blaue Oxyd ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxyd, oder von Oxydul und Oxyd (Berzelius).

Osmiumoxydhydrat. Wenn man eine gesättigte wässrige Lösung von Kalium-Osmiumchlorid mit etwas kohlensaurem Kali oder Natron versetzt, so färbt sich die Lösung allmähig schwarz und setzt schwarzes Oxydhydrat ab, welches durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von anhängendem Kali befreit werden kann. Das Filtrat ist blassgelb. Bei Anwendung von zu viel kohlensaurem Alkali bleibt das meiste Oxyd mit dunkelbrauner Farbe gelöst, scheidet sich aber langsam beim Hinstellen, sogleich beim Kochen fast vollständig ab. Das Oxyd, sowie das Oxydhydrat, lösen sich nicht in Säuren (Berzelius). Gr.

Osmiumoxydul und Osmiumoxydulhydrat s. Osmiumoxyde.

Osmiumsalmiak s. Osmiumchlorid-Doppelsalze unter Osmiumchloride.

Osmiumsäuren. Die beiden höchsten Oxydationsstufen des Osmiums sind Säuren, nämlich die osmige Säure: Os_2O_8 und die Osmiumsäure Os_2O_4 .

Osmige Säure.

Syn. Osmiumtrioxyd, Osmiumsesequioxyd (Berzelius), Os_2O_3 . Sie ist im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt; versucht man, sie abzuscheiden, so zerfällt sie in Osmiumsäure und Osmiumoxyd.

Osmigsaurer Salze.

Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser mit schmutzigrüner Farbe löslich; diese Lösung erhält sich unzersetzt bei einem Ueberschuss des Alkalis; im anderen Falle aber zerfällt die Säure beim Abdampfen in Osmiumoxyd, welches sich ausscheidet, und in Osmiumsäure. In Alkohol sind sie unlöslich; das Barytsalz ist auch in Wasser unlöslich. Schwefelsäure zersetzt die Auflösung der osmigsaurer Alkalien in Osmiumoxydhydrat, welches hartnäckig einen Theil der Säure zurückhält, und in Osmiumsäure. Auf Zusatz von schwefliger Säure entwickelt sich gleichfalls Osmiumsäure, aber es entsteht sogleich ein schön indigblauer Niederschlag. Salpetersäure oxydirt die osmigsaurer Salze zu osmiumsauren Salzen.

Osmigsaurer Kali: KO.OsO_3 . Scheidet sich als rosenrothes Krystallpulver ab, wenn man eine Lösung von osmiumsaurem Kali mit einigen Tropfen Alkohol versetzt. Es wird auch schon durch bloßes Abdampfen einer Lösung von osmiumsaurem Kali mit einem Ueber-

schuss von Kali gebildet (Fremy, Claus). In größeren Krystallen erhält man dieses Salz, wenn man eine gemengte Lösung von osmiumsaurem und salpetrigsaurem Kali einige Zeit ruhig stehen lässt. Die Krystalle haben eine dunkle, granatrothe Farbe. — Das Natronsalz lässt sich wie das Kalisalz erhalten, krystallisirt aber wegen der Leichtlöslichkeit viel schwieriger. Die Lösungen beider Salze werden von Ammoniak reducirt. Chlorammonium erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher, mit Wasserstoff reducirt, metallisches Osmium mit metallischem Glanze liefert.

Osmiumsäure.

Formel: Os O_4 . Diese Säure bildet sich stets, wenn Osmium oder eine der niedrigeren Oxydationsstufen desselben bei Luftzutritt stark erhitzt werden; ferner durch Auflösen des bei Luftabschluss minder stark geglühten Osmiums in Salpetersäure oder Königswasser, sowie auch beim Glühen von Osmium mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, und bei der Zersetzung des osmiumsauren Alkalis durch eine Säure.

Zur Darstellung der Osmiumsäure erhitzt man, nach Berzelius, Osmium in einer Kugelhöhre zum Glühen und leitet einen langsamen Sauerstoffgasstrom darüber. Die meiste Osmiumsäure setzt sich in einer neben der ersten Kugel befindlichen zweiten, gut abgekühlten ab; 2 bis 3 Proc. gehen mit dem Sauerstoffgase weiter, welches man, zur Gewinnung derselben, durch eine wässrige Lösung von Ammoniak oder Kali leitet. Wöhler stellt die Osmiumsäure aus dem in Königswasser unlöslichen Theile der Platinrückstände auf folgende Weise dar: Dieser Rückstand wird, ohne ihn fein zu reiben, mit seinem gleichen Gewichte fein zerriebenen, geschmolzenen Chlornatriums gemischt, in einer weiten und langen Glasröhre bis zum schwachen Glühen erhitzt; alsdann lässt man einen nicht zu starken Strom feuchten Chlorgases darüber streichen. Hierbei bilden sich Chloriridium-Natrium und Chlorosmium-Natrium; durch die Feuchtigkeit des Chlors scheint aber das Chlorosmium sogleich wieder in der Art zersetzt zu werden, dass sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, welche letztere in einen, am anderen Ende der Glasröhre angebrachten tubulirten Ballon sublimirt. Die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure werden mittelst einer Gasleitungsröhre aus diesem Ballon in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich dieselben auflösen. Nach beendeter Operation, bei welcher man stets den größten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält, bringt man den mit Chlor behandelten, schwach zusammengesinterten Inhalt der Glasröhre, sammt dieser in einen hohen Cylinder voll Wasser, wodurch man eine tiefbraunrothe Auflösung des Iridiumdoppelsalzes erhält, welche noch stark nach Osmiumsäure, vom zersetzten Chlorosmium herrührend, riecht. Um auch diesen Antheil von Osmiumsäure zu gewinnen, versetzt man, zur vollständigen Oxydation des Osmiums, die abgegossene Flüssigkeit mit starker Salpetersäure, destillirt mehrere Male, unter jedesmaligem Zusatz von Salpetersäure, fast bis zur Trockne ab, und leitet die Dämpfe in verdünntes Ammoniak oder Kalihydrat. Nach Wollaston bringt man ein inniges Gemenge von 3 Thln. Osmium-Iridium und 1 Thl. Salpeter in einem hessischen Tiegel zum starken Rothglühen, bis die Masse teigig wird und Dämpfe von Osmiumsäure entwickelt, löst sie nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung in einer Re-

torte mit soviel, durch ihr gleiches Gewicht Wasser verdünnter, rauchender Schwefelsäure, als zur Sättigung des Kalis erforderlich ist, und destillirt rasch, so lange noch Osmiumsäure übergeht. Diese überzieht die Vorlage mit einer weissen Rinde, und schmilzt dann unter der wässerigen Flüssigkeit in Tropfen zusammen.

Die Osmiumsäure bildet im wasserfreien Zustande, durch Oxydation des Osmiums erhalten, eine weisse, krystallinische Masse, und sublimirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Durch die Wärme der Hand wird sie weich, schmilzt bei etwas erhöhter Temperatur zu einer öligen Flüssigkeit und bildet nach dem Erkalten eine durchscheinende, krystallinische Masse; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich. Auf glühenden Kohlen wird sie unter heftiger Detonation reducirt. Selbst in der Kälte besitzt die Osmiumsäure einen sehr starken, stechenden, höchst unangenehmen Geruch, welcher etwas an Chlor und Jod erinnert; ihr Dampf greift die Augen und Respirationsorgane an, und bewirkt schon in geringer Menge eingeathmet, langwierige Schleimabsonderungen; die Säure schmeckt ätzend und brennend. In Wasser löst sich dieselbe nur langsam auf, damit erhitzt, schmilzt sie unter demselben zu Kügelchen, wie Phosphor, wenn er unter Wasser geschmolzen wird. Die wässerige Lösung riecht selbst in der Kälte stark, ist farblos und röthet Lackmus fast gar nicht, oder doch nur sehr schwach. Die Säure löst sich auch in Alkohol und Aether; nach einiger Zeit aber wird sie aus diesen Lösungen reducirt, vorzüglich unter Einwirkung des Sonnenlichtes. — Alkalien färben die wässerigen Lösungen der Osmiumsäure gelb, und lassen den Geruch verschwinden; nach und nach aber wird die Säure zu osmiger Säure reducirt, besonders bei Gegenwart von etwas Alkohol (Claus).

Die freie Osmiumsäure scheint durch die neutralen Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde keine Fällungen zu geben, wohl aber, wenn die freie Säure gesättigt wird. In Auflösungen von neutralem essigsauren und salpetersaurem Bleioxyd entsteht durch Osmiumsäure erst auf Zusatz von Ammoniak ein dunkelbrauner Niederschlag. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt die Osmiumsäure und bewirkt in den Auflösungen derselben einen schwarzen Niederschlag. Zinnchlorür bewirkt eine braune Fällung, löslich in Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalle, auch Quecksilber, reduciren das Osmium metallisch aus einer Auflösung der Osmiumsäure, bei Zusatz einer anderen Säure; eine Ausnahme hiervon machen Gold, Platin, Rhodium und Iridium; auch Zink bewirkt diese Reduction nur langsam und unvollständig. Die Auflösung der Osmiumsäure wird durch ein schwelligsaures Salz tiefblauviolett gefärbt, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmium ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farblos, während der schwarze Niederschlag sich gleichzeitig vermehrt. Schwefelwasserstoffgas giebt in den Auflösungen der Osmiumsäure einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefel-osmium, der aber suspendirt bleibt und sich auf Zusatz einer anderen Säure leicht absetzt. Schwefelammonium bewirkt einen braunen, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag. Fast alle organischen Substanzen reduciren die Osmiumsäure aus ihren Lösungen in Wasser, wenn auch nicht sogleich, und bewirken theils einen blauschwarzen Niederschlag, theils nur eine violette Färbung. Galläpfeltinctur färbt die wässerige Lösung der Osmiumsäure anfangs purpurn; dann

dunkelblau, durch Bildung von blauem Oxyde. Einige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, scheinen auch nach längerer Zeit in der Auflösung der Osmiumsäure keine Veränderungen hervorzubringen, Fette dagegen sehr leicht. Auf der Haut, wie auf Leinen, macht die Säure einen schwarzen Fleck. — Versetzt man eine wässerige Lösung der Osmiumsäure mit einer stärkeren Mineralsäure, so färbt sich die Lösung gelbroth und riecht stark nach Osmiumsäure.

Osmiumsaure Salze.

Die Osmiumsäure ist eine schwache Säure; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden sehr leicht zersetzt, sogar schon durch Kochen mit Wasser. Sie haben eine gelbe bis gelbrothe Farbe und zeigen keinen Geruch nach Osmiumsäure.

Osmiumsaures Ammoniak. Osmiumsäure mit Ammoniak übergossen, vereinigt sich damit unter Wärmeentwicklung, so dass sie zu gelben, niedersinkenden Tropfen schmilzt. Beim Erkalten bildet das Salz eine pomeranzengelbe, nicht krystallinische Masse; welche an der Luft stark nach Osmiumsäure riecht und in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist (Berzelius).

Osmiumsaures Kali. Durch Vermischen der Säure mit wässerigem Kali, oder Sättigung von Kalihydrat mit dem Dampfe derselben erhalten (Berzelius), oder, nach Tennant, durch Glühen von Osmiumsäure mit Kalihydrat oder Salpeter. Das Salz ist dunkelroth, die Lösung ist gelb gefärbt.

Osmiumsaurer Kalk. Wässerige Osmiumsäure bildet mit Kalk eine hellgelbe Flüssigkeit, welche mit Galläpfeltinctur einen dunkelrothen Niederschlag giebt (Tennant). Wenig Ameisensäure fällt die Lösung metallisch blau. — Der osmiumsaure Kalk fällt Zinnchlorür braun; Bleisalze gelbbraun und Quecksilberlösungen weiß (Tennant).

Gr.

Osmiumsalze. Die drei niedrigsten Sauerstoffverbindungen des Osmiums haben, als Basen, die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, die beiden höchsten Oxydationsstufen besitzen den Charakter der Säuren (s. osmigsäure und osmiumsaure Salze unter Osmiumsäuren). Die Sauerstoffsalze des Osmiums sind im Ganzen nur wenig untersucht; sie zersetzen sich alle sehr leicht, indem sich die niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Osmiums in Osmiumsäure und metallisches Osmium verwandeln; genauer kennt man die Haloidsalze, von diesen jedoch nur die Chlorverbindungen; die den Iridiumsalzen entsprechenden Cyan- und Jodverbindungen sind noch nicht dargestellt. Die Osmiumoxydulsalze sind theils dunkelblaugrün, theils braungrün. Das Osmiumsesquioxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, und giebt mit Ammoniak eine dunkelbraune Verbindung. Die Osmiumoxydsalze, wenigstens das schwefelsaure Salz, ist ein dunkelbraungelber, in Wasser löslicher Syrup; die Lösung wird durch Alkalien gefällt, und giebt mit Chlorbaryum einen gelben Niederschlag. Das Osmiumchlorid und die Chlorid-Doppelsalze, lassen beim Erhitzen mit Kalihydrat schwarzes Osmiumoxyd fallen; Ammoniak und kohlensaure Alkalien bewirken beim Erhitzen braune Niederschläge; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen gelblich weißen Niederschlag, der bei Behandlung mit Ammoniak röthlich braun wird; durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium werden erst nach

längerem Stehen bräunlichgelbe Niederschläge von Schwefelosmium hervorgebracht.

Gr.

Osmiums sesquichlorid s. Osmiumchloride.

Osmiums sesquioxyd }
Osmiums sesquioxydul } s. Osmiumoxyde.

Osmium-Sulfurete. Das Osmium bildet mit dem Schwefel vier Verbindungen. Beim Erhitzen von Osmium und Schwefel in einer Retorte verbrennt ersteres im gebildeten Schwefeldampfe lebhaft zu Schwefelosmium. Schwefelwasserstoffgas fällt aus den chlorwasserstoffsäuren Lösungen sämtlicher Osmiumoxyde Schwefelosmium, aus den rosenrothen, Sesquioxyd haltenden, jedoch schwierig. Alles so erhaltene Osmium-Sulfuret ist dunkelgelbbraun und wenig löslich in Wasser mit dunkelgelber Farbe; leichter in Salpetersäure, welche schwefelsaures Oxydul, und beim Erwärmen Osmiumsäure und schwefelsaures Osmiumoxyd bildet. 1) Zweifach-Schwefelosmium, OsS_2 . Dunkelbraungelber Niederschlag, welcher beim Versetzen des Kalium-Osmiumchlorids mit Schwefelwasserstoffgas entsteht; wenig löslich in Wasser mit gelber oder rothgelber Farbe. 2) Drittehalb-Schwefelosmium, $OsS_2.OsS_3$. Durch Glühen des Vierfach-Schwefelosmiums im luftleeren Raume erhalten; wird beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas sehr langsam zu Osmium reducirt. 3) Dreifach-Schwefelosmium, OsS_3 . Durch Fällen der rosenrothen Lösungen des Sesquioxyds mit Schwefelwasserstoffgas erhalten, wenn diese, damit gesättigt, längere Zeit in einer verschlossenen Flasche einer Temperatur von 50° bis $70^\circ C.$ ausgesetzt werden. Verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. 4) Vierfach-Schwefelosmium, OsS_4 . Wird erhalten durch Fällen einer angesäuerten, wässrigen Lösung von Osmiumsäure als schwarzer Niederschlag. Im luftleeren Raume geglüht, entwickelt derselbe Schwefel, und zeigt dann bei einer gewissen Temperatur eine Feuererscheinung, unter Decrepitiren, wird grau und metallglänzend und geht in Drittehalb-Schwefelosmium über. Dieses Sulfuret löst sich nicht in ätzenden, kohlensäuren und Schwefel-Alkalien auf (Berzelius).

Gr.

Osmiumtrichlorid s. Osmiumchloride.

Osteolith (in Bezug auf die ähnliche Zusammensetzung des in den Thierknochen vorhandenen phosphorsauren Kalkes) ist ein im zersetzten Dolerit bei Hanau lagerartig vorkommender, derber phosphorsaurer Kalk, im Wesentlichen aus $3 CaO . PO_5$ bestehend. Bromeis fand ihn zusammengesetzt aus 36,88 Phosphorsäure, 49,44 Kalkerde, 0,47 Talkerde, 0,76 Kali, 0,62 Natron, 0,93 Thonerde, 1,85 Eisenoxyd, 1,81 Kohlensäure, 4,50 Kieselerde, 2,28 Wasser und einer Spur Chlor (99,51). Möglicherweise stammt dieses Mineral von der Zersetzung des in den Doleriten und Basalten auftretenden Apatits her. In Bezug auf sein massenhaftes Vorkommen und den Werth des phosphorsauren Kalkes in der Agricultur ist es von besonderer Wichtigkeit.

Th. S.

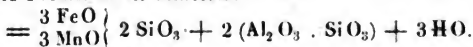
Ostranit (nach einer Göttin der nordischen Mythologie) nannte Breithaupt ein angeblich aus Norwegen stammendes Mineral.

welches in mehrfacher Beziehung dem Zirkon nahe stehen dürfte, sich jedoch besonders durch seine Krystallform (rhombisches Prisma) davon unterscheiden soll. Chemisch nicht näher untersucht, weil es bisher an Material dazu mangelte.

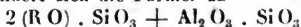
Th. S.

Othyl nennt Williamson das hypothetische sauerstoffhaltige Radical der Essigsäure, welches zu dieser in der nämlichen Beziehung steht, wie das alte sauerstoffhaltige Benzoyl zur Benzoësäure. H. K.

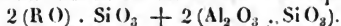
Ottrelit (nach seinem Fundort Ottrež in Luxemburg). Zwei sehr nahe mit einander übereinstimmende Analysen von Damour ergeben die Formel dieses Minerals:



Betrachtet man das Wasser hierin als basisches, setzt also $3 \text{ HO} = \text{FeO}$ oder MnO , so verändert sich die Formel zu



und erinnert in dieser Gestalt an die Formel des Nephelin:



In der That sind beide Mineralien homöomorph. Der Ottrelit krystallisirt in hexagonalen Tafeln mit basischer Endfläche, spaltbar basisch (Blum) oder parallel den Seitenflächen (Naumann). — Zum Ottrelit rechnet Dana auch den Phyllit Thomson's, nach dessen Analyse bestehend aus 38,40 Kieselerde, 23,68 Thonerde, 17,52 Eisenoxyd (und Eisenoxydul?), 8,96 Manganoxydul, 6,80 Kali und 4,80 Wasser (100,16). Diese Zusammensetzung führt jedoch keinesfalls zur Formel des Ottrelit, indem der Thonerdegehalt des Phyllit, selbst wenn man alles Eisen als Oxydul annimmt, dazu schon an und für sich beträchtlich zu groß ist. — Der Ottrelit ist graulich schwarz, grünlich schwarz, dunkel lauchgrün bis schwarz. Härte zwischen Quarz und Feldspath. Die Krystalle haben äußerlich einen etwas fettartigen Glasglanz, auf dem Bruche erscheinen sie matt. Sie finden sich im Thon- und Talk-schiefer der genannten Gegend phorphyrartig eingewachsen. Der Phyllit kommt auf ähnliche Art und in großer Verbreitung in den Gegenden von Sterling, Goshen, Chesterfield u. s. w., in Nordamerika (Massachusetts) vor.

Th. S.

Oxaläther s. Oxalsaures Aethyloxyd.

Oxalamid syn. mit Oxamid.

Oxalamylsäure s. saures oxalsaures Amyloxyd.

Oxalessigsäure nennen Dumas und Piria¹⁾, auf Grund einer eigenthümlichen Betrachtungsweise ihrer chemischen Constitution, die Weinsteinsäure.

H. K.

Oxalit s. Humboldtitt.

Oxalium, Sauerkleesalz syn. mit doppelt-oxalsaurem Kali (s. d. Art.)

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 5, p. 333.

Oxalmethylovinid syn. mit Oxalsäures Methyloxyd-Aethyloxyd (s. unter Oxalsäure Salze).

Oxalsäure. Kleesäure. Sauerkleesäure. Zuckersäure zum Theil. Diese starke Pflanzensäure war im Sauerkleesalz schon früher bemerkt und für Essigsäure oder Weinsäure gehalten. 1773 ward die Säure des Sauerkleesalzes von Savary wieder untersucht, ohne aber die Natur derselben zu erkennen. 1776 stellte Scheele die Zuckersäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker dar, und erkannte später, dass diese Säure identisch sey mit derjenigen, welche er erhielt, indem er Sauerkleesalz durch essigsaures Blei fällte und aus dem Bleisalz die Säure schied. Die Zusammensetzung der Oxalsäure wurde erst 1816 von Döbereiner und später von Berzelius genau bestimmt, nachdem Dulong erkannt hatte, dass die wasserfreien oxalsäuren Salze keinen Wasserstoff enthalten.

Das Oxalsäurehydrat ist $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; krystallisirt enthält die Säure noch 2 Aeq. Wasser und ist dann $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Gerhardt und Gmelin nehmen die Oxalsäure für eine zweibasische Säure, besonders wegen der Leichtigkeit, mit der sie saure Salze und Doppelsalze bildet, sie ist dann $2\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{O}_6$, oder nach der von Gmelin angenommenen Bezeichnungsweise ist das Hydrat $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$, in welcher Verbindung der Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann.

Die Oxalsäure kommt sehr häufig im Pflanzenreich vor, frei soll sie sich unter den Säuren der Kichererbse (*Cicer arietinum*) finden, meistens kommt sie an Basen gebunden vor, als Kalisalz in Oxalis- und Rumex-Arten; als Natronsalz in Salzsola- und Salicornia-Arten; als Kalksalz in sehr vielen Pflanzen, theils in den Wurzeln wie von Rheum, Valeriana, von Gentiana, Zingiber u. s. w.; theils in Rinden, so in der Chinarinde, im Zimmt, in Eichenrinde u. v. a.; in manchen Blättern, wie in denen der Rosskastanie, dann in vielen Flechten, bei denen der oxalsäure Kalk oft mehr als die Hälfte des Gewichts desselben ausmacht; der oxalsäure Kalk findet sich überhaupt in den Zellen vieler Pflanzen theils gelöst, theils in Krystallen abgeschieden. Er findet sich ferner im menschlichen Harn, namentlich in manchen Krankheiten, auch im Harn einzelner Thiere; dann in Harnsedimenten und in Harnsteinen, im Schleim der Gallenblase bei Menschen und Thieren, in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe. Oxalsäures Eisenoxydul als Humboldtit oder Oxalit kommt in Braunkohlenlagern vor. Oxalsäure wird leicht erhalten als eines der letzten Oxydationsproducte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die meisten organischen Substanzen, ebenso beim vorsichtigen Schmelzen vieler organischer Verbindungen, z. B. Weinsäure, mit Kalihydrat, bei der Oxydation einzelner Substanzen, z. B. Harnsäure, durch Bleihyperoxyd und Manganhyperoxyd oder durch Chlor; in geringer Menge beim Erhitzen von Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure; ferner entsteht sie beim Verwesen von Harnsäure (im Guano); diese Säure bildet sich (nach Gmelin) auch bei der Bereitung von Kalium aus kohlen-saurem Kali mit Kohle.

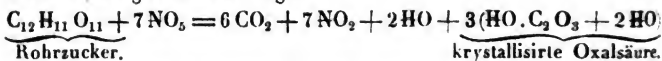
Zur Darstellung der freien Säure ward früher eine Lösung von Sauerkleesalz in heissem Wasser mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; das weisse unlösliche Salz wird ausgewaschen, und der Niederschlag mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von 10fach verdünntem Schwefelsäurehydrat digerirt; auf 100 Theile Sauerkleesalz sind 71 Thle. Schwe-

felsäurehydrat erforderlich. Das die freie Oxalsäure enthaltende Filtrat wird eingedampft, und so die Säure krystallisirt erhalten; durch Umkrystallisiren wird sie von etwa anhängender Schwefelsäure befreit.

Fast alle Oxalsäure wird jetzt wohl durch Oxydation von Zucker erhalten; zur Verwandlung desselben wird diese Substanz mit Salpetersäure erhitzt; ein zu starkes Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure verringert die Ausbeute an Oxalsäure, indem sich mehr Kohlensäure bildet.

1 Thl. reiner trockener Zucker wird in einem langhalsigen Kolben mit $8\frac{1}{4}$ Thln. Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht übergossen, man erwärmt die Lösung, aus welcher sich Stickoxyd und Kohlensäure in reichlicher Menge entwickeln, zuletzt bis zum Kochen, und dampft die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade auf $\frac{1}{6}$ ihres Volums ein, beim Erkalten krystallisirt der grössere Theil der Oxalsäure. Die Mutterlauge wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Von 100 Zucker werden 58 bis 60 Oxalsäure erhalten (Schlesinger).

Viel vortheilhafter soll das Verfahren von Thompson ¹⁾ seyn, hiernach werden 7 Thle. Zucker mit 46 bis 48 Thln. Salpetersäure (von 1,245 specif. Gew. bei 15°C.) übergossen, die Flüssigkeit wird in einem Wasserbade 48 Stunden auf 60° erhitzt; nach zweitägigem Stehen scheidet sich ein großer Theil der krystallisirten Oxalsäure aus; die Lauge wird dann im Wasserbade eingedampft und krystallisirt; die Menge der erhaltenen Oxalsäure ist fast dieselbe, wie die Menge des verwendeten Zuckers. Die Zersetzung hierbei ist folgende:



Nach anderen Angaben soll beim vorsichtigen Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure, von 1,20 bis 1,27, im Wasserbade bei etwa 52° von 1 Zucker und 8 bis 9 verdünnter Säure $1\frac{1}{4}$ Oxalsäure erhalten werden: ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure soll die Ausbeute von Oxalsäure merkbar erhöhen.

Statt Hutzucker lässt sich im Großen vortheilhaft Zuckersyrup oder Stärkezucker verwenden; das rohe Stärkemehl, wie man es durch Waschen von zerriebenen Kartoffeln oder Rostkastanien erhält, wird mit Wasser, welches 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure enthält, gekocht, bis alles Stärkemehl in Zucker umgewandelt ist; die Lösung wird dann im Wasserbade eingedampft bis zu einem specifischen Gewicht von 1,45 (bis eine Gallone 14 bis $14\frac{1}{2}$ Pfd. wiegt). Der Zuckersyrup wird dann mittelst Salpetersäure von 1,20 bis 1,27 specif. Gewicht zusammengebracht, und damit im Wasserbade erwärmt. 100 Zuckersyrup sollen 105 bis 110 Oxalsäure geben ²⁾.

Das Stickoxydgas, welches sich bei dieser Oxydation bildet, kann durch Zusammenbringen mit Luft und Wasser, oder wenn es mit Luft über poröse Körper geleitet wird, wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Der mit Salpetersäure bereiteten Oxalsäure hängen meist noch geringe Spuren dieser Säure an; man lässt die krystallisirte Säure, um

¹⁾ Buchner's Repertor, f. Pharm. [3] Bd. I, S. 383.

²⁾ Chem. Gazette 1852, Mardi 13, p. 112. — Journ. f. prakt. Chem. LVI, S. 113.

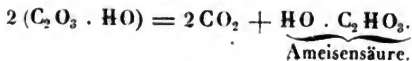
sie zu reinigen, in heißer Luft vollständig verwittern, trocknet sie bei 100° , und krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Säure enthält zuweilen noch Spuren von Kali- oder Kalksalz beigemengt; um sie davon zu reinigen, wird sie sublimirt; die bei 100° getrocknete Säure wird in einen Kolben gebracht, der in ein Oelbad so weit eingesetzt ist, dass das Oel aufsen etwas höher steht, als das Krystallpulver im Inneren des Kolbens; es wird nun vorsichtig erhitzt, und die Temperatur auf 150° bis 160° erhalten; die Säure sublimirt in feinen Krystallnadeln, die nach dem Absprengen des Kolbenbodens herausgenommen werden; es ist jetzt reines wasserfreies Oxalsäurehydrat. $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$.

Die sublimirte Oxalsäure bildet eine weiße, zusammenhängende, krystallinische Masse; oder feine wasserhelle glänzende und harte Krystallnadeln; die feste Säure ist geruchlos, ihre Dämpfe riechen stechend sauer, sie hat einen stark sauren Geschmack, ist bei Mittelwärme schon etwas flüchtig, doch erst bei 135° fängt sie an, ohne zu schmelzen, merkbar zu verdampfen; zwischen 150° und 160° sublimirt sie am schnellsten noch ohne Zersetzung; bei 165° bis 170° zersetzt ein kleiner Theil der Säure sich schon, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und das Sublimat färbt sich etwas gelb. Bei 212° (Turner) schmilzt die Säure, und geräth bei 216° (Schlesinger) in lebhaftes Sieden, ein Theil derselben zersetzt sich hierbei. Bei 222° geht Wasser fort, und bei 227° sublimiren große schöne Nadeln, vielleicht wasserfreie Oxalsäure, C_2O_3 , die bis jetzt noch nicht bekannt ist; bei 232° zersetzen sich diese Nadeln in gasförmige Producte. Das Oxalsäurehydrat zieht an der Luft schnell Wasser an; die sublimirte Säure erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Wasser, aus wässriger Lösung krystallisirt die wasserhaltende Säure, $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$, aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln, aus verdünnterer Lösung beim freiwilligen Verdampfen in großen Krystallen des 2- und 1gliedrigen Systems, welche geschobene vierseitige, am Ende gerade abgestumpfte, oder zweiseitig zugespitzte Prismen bilden, das specif. Gewicht derselben ist 1,64 bei 4° ; ihre cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,02748.

Die Säure schmeckt stark sauer und röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 6,9 krystallisirte Säure, bei 12° schon 10,5 Säure, bei 15° — $11\frac{1}{2}$ Säure, siedendes Wasser löst sie fast in jedem Verhältniss auf, da auch der Schmelzpunkt der Krystallwasser enthaltenden Säure nahe bei 100° liegt. Alkohol löst die Säure auch ziemlich leicht, in Aether ist sie wenig löslich. In verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. In größeren Gaben, z. B. 1 Loth, wirkt sie tödtlich, in kleineren Dosen ist sie unschädlich.

Die Säurekrystalle verlieren das Krystallwasser nicht bei 20° , selbst nicht in trockener Luft; in höherer Temperatur, zuletzt auf 100° erwärmt, geben sie es jedoch vollständig ab, und es bleibt das Säurehydrat zurück. Schnell auf 98° bis 100° erhitzt, schmilzt die wasserhaltende Säure und siedet dann schon bei 155° , ohne Abscheidung von Kohle, unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser- und Ameisensäure, von welcher letzten sich 1 Thl. aus 2 Thle. Oxalsäure bilden soll, wenn rasch erhitzt wird (Gay-Lussac):



Die Oxalsäure dient für technische Zwecke, sie wird namentlich in der Kattundruckerei in großer Menge gebraucht; oxalsäure Thonerde, besser noch freie Oxalsäure, sind vorgeschlagen zur Reinigung des Zuckers vom Kalk, und namentlich zum Fällen des Kalks aus hartem Brunnenwasser, welches als Trinkwasser, zur Speisung von Dampfkesselein oder für andere technische Zwecke verwendet werden soll; dieser Anwendung stellt sich der Preis der Säure und ihre Wirkung auf den thierischen Organismus entgegen. Die Säure dient in der analytischen Chemie zum Erkennen und zum Abscheiden des Kalks.

Verwandlungen der Oxalsäure. 1) Durch Wärme. Es ist oben angeführt, dass die Säure beim raschen Erhitzen theilweise zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Ameisensäure. Werden die Säuredämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so zerlegt sie sich ohne Kohle abzusecheiden, vollständig in gasförmige Producte. Die Zersetzung geht in ganz gleicher Weise vor sich, wenn die Säure in Berührung mit Platinschwamm oder Bimsstein erhitzt wird.

2) Durch Sauerstoff. Wässrige Oxalsäure mit Platinmohr in Berührung, oxydirt sich an der Luft langsam zu Kohlensäure.

3) Durch Salpetersäure. Trocken es Oxalsäurehydrat in mäßig erwärmter, rauchender Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Erkalten heraus. Reinsch hält diese Krystalle, ohne einen Grund dafür nachgewiesen zu haben, für eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure und Salpetersäure. Beim Kochen zersetzt die Salpetersäure die Oxalsäure langsam zu Kohlensäure und Wasser.

4) Durch Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure löst die Oxalsäure ohne sie zu zersetzen. 1 Thl. Oxalsäure, mit 4 Theilen Schwefelsäure von 1,4 specif. Gewicht erhitzt, zersetzt sich erst bei längerem Sieden, bei 134° fängt die Gasentwicklung an; bei 143° ist sie sehr lebhaft und bei 155° hört sie auf, es bilden sich Kohlensäure und Kohlenoxyd und eine geringe Menge Ameisensäure (etwa $\frac{1}{300}$ der Oxalsäure). Beim Erwärmen von krystallisirter Säure mit Schwefelsäurehydrat erfolgt die Zerlegung bei 110° bis 115°, es bilden sich gleiche Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

5) Durch Phosphorsäure. 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure mit 10 Thln. Phosphorsäure von 1,3 specif. Gewicht zerlegt sich vollständig zwischen 140° und 163°, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und sehr wenig (etwa $\frac{1}{2}$ Proc. der Oxalsäure) Ameisensäure.

6) Durch Chlor. Trocken es Chlorgas wird von getrockneter Oxalsäure absorbirt; es bildet sich eine weiße Substanz (vielleicht C_2HO_4Cl ?), welche in Berührung mit Wasser sogleich zerfällt in 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Salzsäure. — Die Krystallwasser enthaltende Säure wird durch Chlor sogleich in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt.

7) Durch unterchlorige Säure. Diese oxydirt die Oxalsäure sogleich zu Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor.

8) Durch Brom. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit überschüssigem Kali oder Natron wird durch Brom nicht in der Kälte, aber leicht bei 40° bis 50° zersetzt, es bildet sich Kohlensäure und Brommetall.

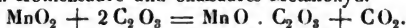
9) Durch wässrige Jodsäure und Ueberjodsäure. Die Zersetzung einer wässrigen Lösung von Oxalsäure durch Jodsäure oder Ueberjodsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; Wärme, Licht, die Gegenwart von Platinschwamm oder Kohlenpulver beschleunigen etwas die Zersetzung: es bildet sich Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Jod.

10) Durch Kalium und Natrium. Mit trockener Oxalsäure erhitzt, oxydiren sich diese Metalle unter Feuerentwicklung und Abscheidung von Kohle und Wasserstoff.

11) Durch Kalihydrat oder Barythydrat. Mit diesen Basen im Ueberschuss zerfällt die Säure beim Erhitzen in Wasserstoff und kohlen-saures Alkali, ohne dass sich Kohle abscheidet.

12) Durch Baryt. Wasserfreier Baryt, mit trockenem oxalsauren Salz erhitzt, giebt kohlen-sauren Baryt und Kohlensäure.

13) Durch die Hyperoxyde von Mangan, Blei. Werden die genannten Hyperoxyde mit wässriger Oxalsäure zusammengebracht, so bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Metalloxyd.



Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure wird alle Oxalsäure oxydirt, und für jedes Aequivalent der vorhandenen Oxalsäure bilden sich 2 Aeq. Kohlensäure (Braunsteinprobe nach Thomson, und nach Fresenius und Will). Werden 4 Thle. getrocknete Oxalsäure mit 21 Theilen trockenem Bleihyperoxyd zusammengerieben, so kommt die Masse sogleich ins Glühen.

Noch verschiedene andere Oxyde, Uranoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd u. a., werden durch Oxalsäure reducirt, und oxydiren diese zu Kohlensäure, besonders leicht in der Wärme, oder unter Einfluss des Sonnenlichts.

14) Durch Chromsäure und Vanadsäure. Wässrige Oxalsäure wird durch diese Säure zu Kohlensäure oxydirt unter Bildung von Chromoxyd und Vanadoxyd.

15) Durch Quecksilberchlorid. Wird wässrige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zusammengebracht, so bilden sich im Tageslicht schnell Kohlensäure, Salmiak und Quecksilberchlorür.

16) Durch Goldchlorid. Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure, besonders beim Kochen, alles Gold unter Entwicklung von Kohlensäure.

17) Durch Platinchlorid und Platinoxid. Oxalsäure reducirt unter Einwirkung des Sonnenlichts Platinchlorid zu Metall, unter Entwicklung von Kohlensäure (Döbereiner).

18) Durch Iridiumsalmiak. Eine Lösung von Iridiumsalmiak wird durch Oxalsäure im Sonnenlicht zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Iridium und Bildung von Kohlensäure (Döbereiner).

19) Durch Gährung. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit einem Aufguss von Mandelkleie versetzt, geht bald in Gährung über, unter Bildung von kohlen-saurem Alkali (Buchner). Fe.

Oxalsaure Salze. Sauerkleesaure Salze. Kleesaure Salze. Oxalsaure Salze finden sich häufig im Pflanzenreich, nicht selten im thierischen Organismus, seltener im Mineralreich. Sie werden leicht aus Säure und Base gebildet, denn die Oxalsäure ist eine der stärk-

sten Säuren, sie zersetzt nicht allein die kohlen-sauren Salzen, sondern oft die Chlormetalle und selbst manche schwefelsaure Salze. Chlorcalcium oder Chlornatrium, mit krystallisirter Oxalsäure gemengt und erhitzt, entwickeln Salzsäure, und beim Glühen bleibt reines kohlen-saures Salz im Rückstand. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kalk wird aller Kalk durch Oxalsäure gefällt. Aus einer heissen gesättigten Lösung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure mit Chlorkalium, oder Chlornatrium oder Chlorammonium krystallisirt beim Erkalten saures oxalsaures Salz und freie Salzsäure bleibt in der Lösung.

Die oxalsauren Salze sind theils neutrale, theils doppelt saure, theils 4fach saure; es sind nur wenige basische Salze bekannt. In den neutralen oxalsauren Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis, in den sauren Salzen verhält er sich meistens wie 1 : 6, zuweilen wie 2 : 9 oder wie 1 : 12. Von den neutralen oxalsauren Salzen der stärksten Basen sind nur die der eigentlichen Alkalien, und zwar ziemlich schwer, in Wasser löslich; die Salze der übrigen Basen lösen sich, mit Ausnahme weniger, nicht in Wasser, auch nur wenig in Salmiaklösung, in Essigsäure oder überschüssiger Oxalsäure, etwas leichter oft in kaustischem oder in kohlen-saurem Ammoniak; oder auch in oxalsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, damit Doppelsalze bildend. Sie lösen sich meist auch in Salpetersäure oder Salzsäure.

Die löslichen neutralen und sauren oxalsauren Salze fällen die Kalksalze, selbst den schwefelsauren Kalk, aus neutralen oder schwach sauren Lösungen.

Beim Glühen werden die oxalsauren Salze zersetzt, die oxalsauren Alkalien entwickeln hierbei Kohlenoxyd, und es bleibt reines, weisses kohlen-saures Alkali zurück, höchstens von einer Spur Kohle schwach grau gefärbt, die Kohle rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge Unreinigkeit her; die Salze derjenigen Metalloxyde, welche, wie die Magnesia, die eigentlichen Erden, Chromoxyd u. s. w., den Sauerstoff nicht leicht abgeben, dagegen leicht die Kohlensäure verlieren, werden beim Erhitzen zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und Zurücklassung von Metalloxyd. Die oxalsauren Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen entweder (wie Blei) ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und werden theilweise reducirt, oder sie geben unter vollständiger Reduction nur Kohlensäure, wie die Salze des Silbers, des Quecksilbers, des Platins, Nickels, Kobalts u. a.

Die oxalsauren Salze werden durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Goldchlorid und Chromsäure in gleicher Weise zersetzt wie die freie Säure; durch Braunstein und Bleihyperoxyd erst bei Zusatz einer Säure.

Oxalsaures Aethyloxyd. Oxaläther; Kleeäther. $C_4H_5O \cdot C_2O_3$. Dieser Aether ist schon von Bergmann bemerkt, von Thénard aber zuerst rein dargestellt. Er bildet sich, wenn eine Lösung von Oxalsäure in Alkohol längere Zeit an einem 40° bis 50° warmen Ort sich selbst überlassen wird (Liebig). Schneller entsteht die Verbindung bei Einwirkung von Schwefelsäure, oder wenn der Wein-geist mit der Oxalsäure in einer engen Glasröhre schnell auf 200° erhitzt wird. Auch bei der Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit Braunstein, also ohne Oxalsäure, soll sich neben Aldehyd eine kleine Menge Oxaläther bilden (Schmidt).

Zur Darstellung des Oxaläthers wird 1 Thl. getrocknete Oxalsäure mit 2 bis 4 Thln. absolutem Alkohol 6 — 8 Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, und zwar in einem Kolben mit einem aufwärtsgehenden 3 Fufs langen Rohr, welches mit nassem Papier umgeben ist, damit der verflüchtigte Weingeist sich dort verdichtet und wieder zurückfließt. Nachdem dann die Masse eine ölige Beschaffenheit angenommen hat und beim Erkalten keine Oxalsäure mehr aus der Lösung krystallisirt, wird sie aus einer Retorte wie gewöhnlich destillirt. Es geht zuerst Weingeist, dann Aether mit freier Säure über (Gmelin). Durch Schütteln mit Bleioxyd oder kohlensaurem Kalk wird der Aether rein erhalten.

Oder es wird 1 Thl. saures oxalsaures Kali mit 1 Thl. Weingeist und 5 Thln. Schwefelsäure destillirt; hierbei geht zuerst Weingeist und dann gewöhnlich Aether über, später kommt unreiner Oxaläther. Das erste Weingeist haltende Destillat wird ein- oder zweimal zurückgegossen und wieder destillirt. Das Gesamt-Destillat wird schnell mit Wasser geschüttelt, und dieses sogleich wieder abgegossen, alsdann der Aether in einem langhalsigen Kolben mit feingeriebener Bleiglätte gekocht, bis der Siedpunkt der Flüssigkeit, welche bei 100° ungefähr anfang zu kochen, auf 183° bis 184° gestiegen ist. Es wird hier alle Oxalsäure von Bleioxyd gebunden, während der gewöhnliche Aether und Weingeist verdampfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird rectificirt.

Nach Chancel wird am reichlichsten Oxaläther erhalten, wenn man getrocknete Oxalsäure in einem passenden Gefäße auf 180° bis 200° erhitzt, und dann tropfenweise absoluten Alkohol hinzuließen läßt. Der Aether wird wie angegeben gereinigt. Von 100 Thln. Oxalsäure erhält man 80 Thle. Aether.

Das reine oxalsauré Aethyloxyd ist eine farblose, öartige Flüssigkeit, von schwach gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack, sein specif. Gewicht bei 7° ist 1,09; es siedet bei 184°, seine specif. Wärme beträgt 0,457; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 5,0, was einer Verdichtung auf 2 Volumen entspricht. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser gefällt; in Wasser löst sie sich in sehr geringer Menge; mit Wasser in Berührung, zersetzt sie sich langsam in der Kälte; schnell beim Erhitzen, indem sich Oxalsäure und Weingeist bilden. Wässerige Alkalien, auch Kalk- und Barytwasser zersetzen den Oxaläther rasch, es bildet sich oxalsaures Salz und Weingeist, oder falls wenig Alkali vorhanden war, ätheroxalsaures Salz. Auf erhitzten Kali-Kalk gebracht, zerfällt der Aether, es bildet sich essigsaures und kohlensaures Salz, und Wasserstoffgas entweicht. Trockenes Ammoniakgas zerlegt den Aether unter Bildung von oxaminsaurem Aethyloxyd oder Oxamethan (s. Oxaminsäure Salze) und Weingeist; wässeriges Ammoniak darauf einwirkend, giebt Oxamid und Weingeist.

Natrium und Kalium zerlegen das reine oxalsäure Aethyloxyd in der Wärme, wobei sich Kohlenoxydgas mit wenig Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt; aus der rothen syrupdicken Masse, welche sich gebildet hat, scheidet sich bei Zusatz von Wasser kohlensaures Aethyloxyd (s. d. Art. Bd. IV, S. 471) als eine farblose Flüssigkeit ab, während in der alkalischen Lösung Nigrinsäure (s. d. Art.) sich findet.

Wird Chlor längere Zeit durch Oxaläther geleitet, welcher im Wasserbade erwärmt, gleichzeitig aber auch dem directen Sonnenlicht

ausgesetzt ist, so tritt zuerst Entwicklung von Salzsäure ein, nach und nach wird die Flüssigkeit dicker, syrupartig, und endlich (bei 250 Gramme Aether nach 90 Stunden) fängt die Bildung von Krystallen an. Haben sich hinlänglich Krystalle gebildet, so wird die noch anhängende Flüssigkeit abgegossen, und wieder für sich mit Chlor behandelt, bis die ganze Masse krystallisirt ist.

Diese Krystalle sind der Zusammensetzung nach oxalsaures Aethyloxyd, in welchem der Wasserstoff des Aethyloxyds durch Chlor ersetzt ist. Wenn man hier noch das Aethyl als vorhanden annehmen kann, so ist es:

Fünffach-gechlortes oxalsaures Aethyloxyd. Dieser Aether ist von Malaguti 1840 entdeckt, er nannte ihn Chloroxaläther, richtiger Oxalchloräther, Perchloroxalvinester (Gmelin) Ueberchloroxalalkohol (Gerhardt); seine Zusammensetzung ist $C_4 Cl_5 O \cdot C_2 O_3$. — Um die bei Einwirkung von Chlor auf Oxaläther erhaltenen noch unreinen Krystallen von der anhängenden, öartigen Flüssigkeit zu reinigen, werden sie zwischen Papier gepresst, und so lange mit essigsauerm Methyloxyd abgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr merkbar sauer ist, worauf der Rückstand wieder abgepresst wird. Das essigsäure Methyloxyd ist zum Abwaschen deswegen allein anwendbar, weil es die Krystalle weniger leicht zersetzt, als andere Lösungsmittel. Man kann den Oxaläther dann noch 48 Stunden mit Wasser in Berührung lassen, auf einem Filter auswaschen und über Schwefelsäure im Vacuum trocknen.

Der Chloroxaläther bildet farblose, geruch- und geschmacklose, neutrale krystallinische Blättchen, frisch bereitet sind sie durchsichtig, werden aber bald weiß und undurchsichtig. Die Verbindung wird an feuchter Luft nach und nach sauer und rauchend und zuletzt flüssig; sie ist nicht in Wasser löslich, von Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol und und Terpentinöl wird sie sogleich zersetzt, Aether und Essigäther wirken langsam ein, essigsäures Methyloxyd zersetzt sie am wenigsten.

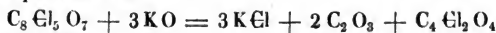
Verwandlungen des fünffach gechlorten oxalsäuren Aethyloxyds. 1) Durch Wärme. Für sich schmilzt der Chloroxaläther bei 144° , unter anfangender Zersetzung, besonders wenn mehr als $\frac{1}{3}$ Gramm auf ein Mal genommen ist; bei 280° in einer Retorte erhitzt, zersetzt er sich fast vollständig, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Phosgengas ($C \begin{smallmatrix} O \\ \{ Cl \} \end{smallmatrix}$), und es destillirt Chloraldehyd ($C_4 Cl_4 O_2$) nebst wenig unzersetztem Chloroxaläther über. Dieselbe Zersetzung, wie beim Erhitzen, erleidet diese Verbindung schon beim Aufbewahren für sich, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren.

2) Durch Wasser. An feuchter Luft zerfließt der Aether zu einer sauren rauchenden Flüssigkeit.

3) Durch Alkohol. Wenn Alkohol mit Chloroxaläther zusammengebracht wird, so tritt rasch Zersetzung ein, es bilden sich hierbei 7 bis 8 verschiedene Producte, deren relative Menge ganz wechselt nach Stärke und Menge des angewendeten Alkohols, nach Dauer der Einwirkung und der Temperatur dabei. Bei dieser Zersetzung tritt ein schwaches Aufbrausen ein, es entwickelt sich Kohlenoxyd, oft mit Spuren von Kohlensäure, und meist mit Chloräthyl, wobei der Chloroxaläther verschwindet und sich eine gelbliche Flüssigkeit bildet; die alkoholische Lösung enthält einen neuen Körper, den Malaguti als wasserfreie Chlor-

ätheroxalsäure bezeichnet, welche sich bei Zusatz von Wasser mit etwas Chloroxaläther abscheidet; in der wässerigen Flüssigkeit bleibt dann wasserhaltende Chlorätheroxalsäure, Oxalsäure und Salzsäure gelöst.

Wasserfreie Chlorätheroxalsäure. Chloroxäthid (Gmelin). Dieser ölartige Körper ist 1840 von Malaguti entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_8 Cl_5 O_7$, d. i. $C_4 Cl_5 O + 2 C_2 O_3$? Er fällt aus der alkoholischen Lösung des Chloroxaläthers bei Zusatz von Wasser nieder; er wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, so lange sich darin noch Salzsäure oder Oxalsäure lösen, und wird dann unter der Luftpumpe getrocknet. Die Chlorätheroxalsäure bildet ein blassgelbes Oel, von weinartigem Geruch und zuerst süßem, hinterher schwach bitterem Geschmack; es hat ein specif. Gewicht von 1,34 bei 17°; es reagirt neutral, siedet bei 200°, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen. In Alkohol und Aether ist der Körper in allen Verhältnissen löslich, im Wasser ist er unlöslich, wird aber bei längerem Stehen damit zersetzt, und die Flüssigkeit reagirt dann sauer, ohne jedoch nun Oxalsäure oder Salzsäure zu enthalten. Durch Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak zerlegt er sich unter Bildung von Chloroxamethan. Wässriges Kali und Natron lösen die wasserfreie Chlorätheroxalsäure in der Kälte unter Bildung von chlorätheroxalsaurem Alkali, beim Sieden unter Bildung von oxalsaurem Alkali und Chlormetall, und von einem Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$, d. i. eine gechlorte Aepfelsäure ist:



Chlorätheroxalsäure.

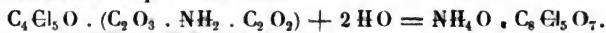
4) Durch Holzgeist, Aceton, Fuselöl und Terpentinöl wird der Chloroxaläther sogleich zersetzt; die Producte sind wahrscheinlich analog den durch Weingeist entstehenden.

5) Durch Ammoniakgas. Trocknes Ammoniakgas wird von trockenem Chloroxaläther unter Wärmeentwicklung absorbirt, wobei sich ein weißer Nebel und ein übelriechender Rauch bildet. Wird der mit Ammoniakgas gesättigte Aether in kochendem Wasser gelöst, so scheiden sich zuerst prismatische Nadeln von Chloroxamethan ab, die Flüssigkeit enthält Salmiak und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, eines Amids, welches sich erst nach längerer Zeit abscheidet.

Chloroxamethan oder oxaminsaures, fünffach gechlortes Aethyloxyd, das krystallinische Zersetzungsproduct des Chloroxaläthers durch Ammoniakgas ist 1840 von Malaguti entdeckt; für seine Zusammensetzung ist die empirische Formel gegeben: $C_8 H_2 Cl_5 NO_6$, d. i. $C_4 Cl_5 O + (C_2 O_3 \cdot NH_2 C_2 O_2)$ oder fünffach gechlorter Aether verbunden mit Oxaminsäure.

Dieser Körper bildet weiße süß schmeckende Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol oder Aether löslich sind. Er schmilzt bei 134°, sublimirt aber größtentheils ehe er schmilzt, er siedet erst über 200°. Beim Kochen mit Kali wird er unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak zersetzt, es bildet sich oxalsaures Kali, Chlorkalium und ein chlorhaltendes, aber nicht auf salpetersaures Silberoxyd reagirendes Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$ ist. Im flüssigen Ammoniak löst sich das Chloroxamethan im Verlauf einiger Tage, indem sich chlorätheroxalsaures Ammoniak bildet, wobei weder oxalsaures Ammoniak noch Chlorammonium entsteht.

Der oxaminsäure fünfmal gechlorte Aether nimmt hier unter Einfluss des Ammoniaks 2 Aeq. Wasser auf:



Chloroxamethan.

Chlorätheroxalsäure.

Die in dem gebildeten Ammoniaksalz enthaltene neue Säure ist die Chlorätheroxalsäure, Chloroxalweinsäure, d. i. $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{Cl}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Diese Säure ist von Malaguti 1840 entdeckt, ihre Zusammensetzung ist $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_8\text{Cl}_5\text{O}_7$. Sie bildet sich bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Chloroxamethan, oder wenn Malaguti's wasserfreie Chlorätheroxalsäure mit wässrigen fixen Alkalien behandelt wird, oder bei der Zersetzung von Oxalchloräther durch Zusammenbringen mit Weingeist. Zur Darstellung der Säure wird das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroxamethan erhaltene chlorätheroxalsäure Ammoniak in Lösung mit einer bestimmten Menge von kohlensaurem Natron versetzt, und die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, zuletzt unter der Luftpumpe eingetrocknet; der in Wasser gelöste Rückstand wird dann mit der zur Sättigung des zugesetzten kohlensauren Natrons nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und von Neuem eingetrocknet, dann mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, wobei die freie Chlorätheroxalsäure sich löst, die beim Verdampfen der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt. Auf die Zunge gebracht, macht sie starkes Brennen und einen weissen Fleck, ebenso bewirkt sie auf der Hand einen starken Schmerz und Zerstörung der Oberhaut; die Säure ist sehr zerfließlich; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; sie schmilzt bei niedriger Temperatur. Kohlensäure Salze werden durch die Säure unter Aufbrausen zerlegt und es bilden sich chlorätheroxalsäure Salze.

Das chlorätheroxalsäure Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_8\text{Cl}_5\text{O}_7$, das Salz, welches von Malaguti entdeckt, durch Auflösen von Chloroxamethan in wässrigem Ammoniak sich bildet, wird durch Abdampfen dieser Lösung unter der Luftpumpe erhalten. Es ist eine weisse krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Masse, schmeckt bitter, zerfließt an der Luft und wird gelblich, beim Verdampfen unter der Luftpumpe wird es wieder weiss. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich, die Lösung reagirt sauer. Es lässt sich ohne Veränderung schmelzen; stärker bis zum Sieden erhitzt, zersetzt es sich, ohne Ammoniak zu entwickeln und bildet dicke, nach Essigsäure riechende Nebel.

5) Durch flüssiges Ammoniak. Wird flüssiges Ammoniak auf Chloroxaläther gegossen, so ist die Einwirkung so heftig, dass alles umhergeschleudert wird. Lässt man den Aether langsam in das Ammoniak fallen, so bringt jeder Tropfen ein Zischen hervor. Es bildet sich Oxamid, Chloroxamethan, Salmiak und ein weisses Ammoniaksalz, dessen Säure Chlor enthält.

6) Durch fixe Alkalien. Eine kochende Lösung von Kali oder Natron zersetzt den Chloroxaläther vollständig, es bildet sich oxalsäures Salz, Chlormetall und ein organisches saures zerfließliches Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, nicht auf Silbersalz reagirt, nach dem Glühen aber Chlormetall hinterlässt. Wenn hierbei, unter Abscheidung der Oxalsäure, das Kali 3 Aeq. Chlor, wie Malaguti nachgewiesen hat, aus dem Aether aufnimmt, um Chlorkalium zu bilden, und also 3 Aeq. Sauerstoff dafür abgibt, so muss sich eine Säure von der Zusam-

mensetzung $C_4H_2O_4$ bilden; diese Säure ist noch nicht rein dargestellt.

Saures oxalsaures Aethyloxyd syn. mit Aetheroxalsäure. S. Bd. I, S. 122.

Oxalsaures Ammoniak. a) Neutrales Salz: $NH_4O.C_2O_3 + 2HO$. Das Salz bildet sich beim Verdampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure; es krystallisirt in büschelförmig vereinigten langen Säulen, sein specif. Gewicht ist 1,50, es schmeckt dem Salmiak ähnlich, reagirt neutral; seine cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,00876. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, dagegen in etwa 20 Thln. Wasser; beim Lösen in siedendem Wasser verliert es schon ein wenig Ammoniak und röthet dann Lackmus. In warmer Luft verliert das Salz Krystallwasser und verwittert; stärker erhitzt, zerlegt es sich unter theilweiser Schmelzung; es bildet sich Oxamid (etwa 4 bis 5 Proc.), sehr wenig Oxaminsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak und etwas Cyan. — Krystallisirtes oxalsaures Ammoniak, in einem verschlossenen Glasrohr auf 220° erhitzt, verwandelt sich in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas.

b) Zweifach saures Salz: $NH_4O.C_2O_3 + HO.C_2O_3 + 2aq$. Wird die Lösung des neutralen Salzes mit etwas Oxalsäure oder mit Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt, so scheidet sich das saure Salz krystallinisch ab. Es hat ein specif. Gewicht von 1,613, beim Erwärmen von 0° bis 100° vermehrt sich sein Volum um 0,0137. Es ist schwerer löslich in Wasser als das neutrale Salz, die Lösung schmeckt sauer. Die Krystalle verwittern an heißer Luft und schmelzen beim stärkeren Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Wird das trockene Salz auf 220° bis 230° Grad erhitzt, so wird es teigartig und bläht sich in Folge der Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, es bildet sich ein saures Destillat, welches Ameisensäure und Oxamid enthält. Bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, und im Rückstand findet sich dann Oxaminsäure.

c) Vierfach saures Salz: $NH_4O.C_2O_3 + 3(HO.C_2O_3) + aq$. 1 Theil Oxalsäure wird genau mit Ammoniak neutralisirt und darauf werden der Lösung noch 3 Theile Oxalsäure zugesetzt; nach dem Auflösen in der Wärme und Erkalten krystallisirt das Salz oft in großen Krystallen des 1 und 1gliedrigen Systems. Es hat ein specif. Gewicht von 1,652; von 0° bis 100° erwärmt dehnt es sein Volum um 0,0143 aus. Die Krystalle lösen sich leicht in heißem Wasser, die Lösung reagirt sehr sauer. Bei 100° verlieren die Krystalle 4 Aeq. (15,5 Proc.) Wasser.

Oxalsaures Amyloxyd. Oxamylol. Oxalmylester: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3$. Diese Verbindung ist 1844 von Balard entdeckt. Sie bildet sich bei Einwirkung von Fuselöl auf Oxalsäure, oder wenn Oxalchlormethyläther mit Fuselöl in Berührung kommt (Cahours).

Wenn Fuselöl mit einem großen Ueberschuss von Oxalsäure erhitzt wird, so bildet sich zu unterst eine Schicht von wässriger Oxalsäure, darüber findet sich eine saure ölige Schicht, die über kohlensaurem Kalk destillirt wird, wobei das bei 260° Uebergehende als Oxalamyläther besonders aufgefangen und dann für sich rectificirt wird.

Dieser Aether ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümli-

chem starken Wanzengeruch, er siedet bei 260° bis 262° , seine Dampfdichte ist 8,4; er ist löslich in Alkohol und Aether.

Wasser, noch schneller fixe Alkalien zersetzen den Oxalamyläther in Oxalsäure und Fuselöl; trockenes Ammoniakgas zerlegt sich damit unter Bildung von oxaminsaurem Amyloxyd (Oxamylan) und Fuselöl; wässriges Ammoniak giebt Fuselöl und Oxamid. Mit Cyankalium destillirt, bildet sich Cyanamyl und oxalsaures Kali.

Saures oxalsaures Amyloxyd; Amyloxalsäure siehe Amyloxydoxalsäure Suppl. S. 176.

Oxalsaures Antimonoxyd: $\text{SbO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Aus Antimonchlorid durch Zusatz von Wasser oder von wässrigem kohlen-saurem Ammoniak gefälltes Antimonoxyd verwandelt sich beim Kochen mit wässriger Oxalsäure in krystallinisches oxalsaures Antimonoxyd. Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn die Lösung des oxalsäuren Antimonoxyd-Kalis mit Salzsäure, Weinsäure oder mit Oxalsäure versetzt wird.

Das oxalsaure Antimonoxyd ist ein krystallinisches Pulver, es ist unlöslich in Wasser, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt, welches ihm Oxalsäure entzieht.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali: $3\text{KO}, \text{SbO}_3 \cdot 7\text{C}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von Sauerkleesalz mit auf nassem Wege dargestelltem Antimonoxyd gekocht wird. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, ist ziemlich löslich in Wasser, wird aber durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt. Alkalien wie Mineralsäuren fallen die wässrige Lösung.

Oxalsaurer Baryt. Neutrales Salz: $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz fällt nieder, wenn Oxalsäure mit Barytwasser neutralisirt, oder wenn ein lösliches neutrales oxalsaures Salz mit Chlorbaryum gefällt wird. Es ist ein weißes geschmackloses Pulver, welches sich in 200 Theilen kaltem Wasser löst, es ist nicht löslicher in der Wärme; bei Gegenwart von Salmiak löst es sich schon in der Kälte leichter. Es verliert bei 100° nicht sein Krystallwasser; bei höherer Temperatur wird es zersetzt unter Bildung von kohlen-saurem Baryt.

Saures Salz: $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq}$. Der saure oxalsaurer Baryt bildet sich, wenn Barytsalz mit überschüssiger wässriger Oxalsäure gemischt wird. Bringt man gleiche Volumina heifs gesättigter Lösungen von Oxalsäure und von Chlorbaryum zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Salz in spitzen rhombischen Tafeln ab, welche die angegebene Zusammensetzung haben. Das Salz löst sich in 336 Thln. Wasser von 15° , durch heisses Wasser, so wie durch Ammoniak wird es zersetzt. Beim Erhitzen für sich verliert das Salz sein Wasser erst bei 170° , und bei 200° geht Oxalsäure fort.

Oxalsaure Beryllerde bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung von Beryllerde und Oxalsäure als eine gummiartige Masse zurück, die von allen Salzen der Beryllerde den süßesten Geschmack hat.

Oxalsaures Bleioxyd. Neutrales Salz: $\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Das oxalsaurer Bleioxyd scheidet sich aus löslichen Bleisalzen, wenn Oxalsäure oder oxalsaurer Salze hinzugesetzt werden, als ein weißes Pulver ab. Das Salz löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Zusatz von reinem oder kohlen-saurem Ammoniak; nach Zusatz von salpetersaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak oder Chlorammonium ist es in kochendem Wasser etwas löslich; es löst sich wenig in Essigsäure und wässriger

Oxalsäure, leichter in Salpetersäure. Beim Erhitzen wird das oxalsaure Bleioxyd zersetzt, es entwickelt Kohlensäure und Kohlenoxyd im Volumenverhältniss wie 3 : 1, und es bleibt Bleioxydul zurück.

Basische's Salz: $3 \text{ Pb O} \cdot \text{C}_2 \text{ O}_3$. Um es darzustellen, wird eine Lösung von neutralem oxalsaueren Ammoniak mit Bleiessig gefällt, oder das neutrale oxalsaure Blei wird mit Bleiessig gekocht. So erhalten bildet es ein weisses Pulver. Wird Oxamid mit salpetersauerm Bleioxyd gekocht, so scheidet sich das basische Salz in weissen glänzenden Blättchen ab. — Das Salz nimmt an der Luft schnell Kohlensäure auf, durch verdünnte Säuren, so wie durch Kochen mit salpetersauerm Bleioxyd wird es in neutrales Salz verwandelt.

Oxalsaures Bleioxyd mit salpetersauerm Bleioxyd. Neutrales Salz: $\text{Pb O} \cdot \text{C}_2 \text{ O}_3 + \text{Pb O} \cdot \text{N O}_5 + 2 \text{ H O}$. Dieses Salz entsteht beim Kochen einer concentrirten Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit oxalsauerm Bleioxyd, oder wenn oxalsaures Bleioxyd in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Es krystallisirt beim Erkalten in weissen glänzenden Blättern oder Tafeln, zuweilen in Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser; durch mehr Wasser wird es zersetzt, in der Kälte langsam, beim Kochen sehr schnell, indem sich fast alles salpetersaures Salz löst, das oxalsaure Blei aber zurückbleibt. Das Salz verliert bei 100° kein Krystallwasser, erst bei 262° geht dieses fort; bei 300° entwickeln sich Dämpfe von salpetriger Säure, und bei stärkerem Erhitzen wird das Salz vollständig zersetzt.

Basisches Salz: $3 \text{ Pb O} \cdot \text{C}_2 \text{ O}_3 + 3 (\text{Pb O} \cdot \text{N O}_5) + 3 \text{ H O}$. Das basische Salz bildet sich, wenn basisch-oxalsaures Bleioxyd mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersauerm Bleioxyd in 2 Thln. Wasser nicht zu lange gekocht wird; oder wenn Oxamid mit einer concentrirten Lösung von salpetersauerm Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gekocht wird, es scheidet sich dann während des Kochens in weissen glänzenden Krystallkörnern ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden, um sie rein zu erhalten.

Oxalsaures Cadmiumoxyd ist ein weisses, in Wasser, auch bei überschüssiger Oxalsäure unlösliches Pulver.

Oxalsaures Ceroxydul: $\text{Ce O} \cdot \text{C}_2 \text{ O}_3 + 3 \text{ H O}$. Oxalsäure und oxalsaure Alkalien fällen aus Ceroxydulsalzen oxalsaures Ceroxydul, ein weisses Pulver, welches sich nicht in Wasser und wässriger Oxalsäure löst, in warmer Salpetersäure ist es löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus dieser Lösung. Beim Erwärmen verliert es nur schwierig das Krystallwasser, selbst bei 260° nicht vollständig. Beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt ein schwarzes Pulver, das an der Luft zu Ceroxyd verbrennt.

Das oxalsaure Ceroxydul bildet mit oxalsauerm Kali ein in Wasser unlösliches Doppelsalz.

Oxalsaures Chromoxyd bildet sich beim Auflösen von Chromoxydhydrat in wässriger Oxalsäure; die Lösung ist roth wie Kirschen-saft, sie enthält violetttes Salz; beim freiwilligen Verdampfen bleibt eine amorphe, schwarze, glasähnliche Masse zurück, welche an den Kanten mit violett-rother Farbe durchscheint. Wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so wird sie grün, nach dem Erkalten wird sie wieder kirschroth; kochend eingedampft, bleibt ein grünes Salz zurück. Das oxalsaure Chromoxyd löst sich in Wasser, es wird durch Kalkwasser

und Ammoniak gefällt, in der Hitze auch durch Kali; Chlorkalk zersetzt das Salz durch Oxydation von Chromoxyd zu Chromsäure, wobei dann oxalsaurer Kalk sich abscheidet; Chlorcalcium und andere Kalksalze fällen nicht die Oxalsäure des oxalsauren Chromoxyds, oder selbst aus concentrirten Lösungen nur unvollständig, weil sich hier immer ein etwas lösliches Doppelsalz bildet.

Die oxalsauren Alkalien bilden nämlich mit oxalsaurem Chromoxyd Doppelsalze; diese Verbindungen enthalten zum Theil 1 Aeq. oxalsaures Alkali auf 1 Aeq. oxalsaures Chromoxyd, ihre Zusammensetzung ist dann $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{MO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Eine andere Reihe der Doppelsalze enthält auf die gleiche Menge Chromoxydsalz die dreifache Menge oxalsaures Alkali: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{MO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$. Die erstere Reihe giebt meist rothe, die zweite Reihe meist blaue Salze. Alle diese Salze enthalten violettes Chromoxydsalz, welches beim Erhitzen der Lösung in das grüne Salz übergeht; beim Abdampfen der gelösten rothen und blauen Salze bei höherer Temperatur wird ein grünes nicht krystallisirendes, beim Trocknen zerspringendes Salz erhalten, welches beim Auflösen in Wasser und freiwilligem Verdampfen dann wieder in die krystallisirbare roth oder blau gefärbte Modification übergeht.

Oxalsaures Chromoxyd - Ammoniak. Rothess Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Durch Auflösen von oxalsaurem Chromoxyd in oxalsaurem Ammoniak. Das Salz krystallisirt in granatrothen, sehr glänzenden Krystallen, sie verwittern beim Erwärmen und werden dabei heller roth. Sie lösen sich schon ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser.

Blaues Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung von doppeltensaurem oxalsaurem Ammoniak wird mit Chromoxydhydrat gesättigt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bilden sich blaue Schuppen und Blättchen, welche sich schon in $1\frac{1}{3}$ Thl. Wasser bei 15° , noch leichter bei höherer Temperatur lösen. Bei 100° verlieren sie Krystallwasser und werden hellblau.

Oxalsaurer Chromoxyd - Baryt: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{H}_2\text{O}$ oder zuweilen $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 12\text{H}_2\text{O}$. Concentrirte Lösungen von oxalsaurem Chromoxyd oder oxalsaurem Chromoxyd - Kali oder Ammoniaksalz werden durch Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag ist dieses Doppelsalz. Wird eine gesättigte Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd - Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, so bilden sich seidenglänzende, dunkelvioletten Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung, die sich kaum in kaltem, und erst in 30 Thln. kochendem Wasser lösen; Kali zersetzt die Lösung des Salzes unter Abscheidung von Chromoxydhydrat und Bildung von oxalsaurem Kali.

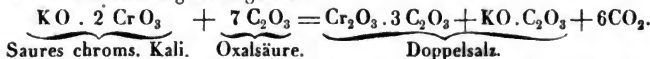
Oxalsaures Chromoxyd - Bleioxyd: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 15\text{H}_2\text{O}$. Wird die Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd - Kali mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so scheidet sich das Salz von der angegebenen Zusammensetzung als blaugrauer Niederschlag ab; bei 100° verliert es noch nichts an Gewicht. Der noch feuchte Niederschlag löst sich in einer heissen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab.

Wird eine Lösung von rothem oxalsaurem Chromoxyd - Kali mit

essigsaurom Blei versetzt, so bildet sich auch ein blaugrauer Niederschlag, der sich aber bald wieder in der Flüssigkeit löst.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Roth's Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Eine wässrige Lösung von 4fach oxalsaurem Kali, oder eine Lösung von 146 Thln. Sauerkleesalz und 126 Thln. Oxalsäure wird mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt. Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 55 Thln. Oxalsäure versetzt; es entwickelt sich Kohlensäure, und beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz ab.

Die Zersetzung ist folgende:



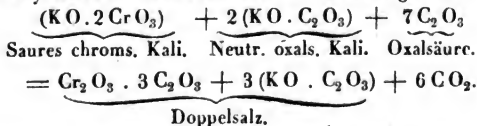
Das Salz krystallisirt in feinen Flittern und Nadeln, oder beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in Körnern oder Tafeln. Die Krystalle sind bei reflectirtem wie bei durchfallendem Licht dunkelroth. Das Salz löst sich in 10 Thln. kaltem, in jeder Menge kochenden Wassers. Die nicht zu concentrirte Lösung ist kirschroth, die concentrirtere Lösung erscheint, namentlich heifs, bei durchfallendem Licht, besonders bei Kerzenlicht, roth, bei auffallendem Licht dunkelgrün und selbst schwarz. Die kochende Lösung giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade eine grüne amorphe Masse; nach dem Erkalten und langsamen Verdampfen giebt sie wieder rothe Krystalle. — In Weingeist ist das Salz nicht löslich; aus seiner wässrigen Lösung wird es bei Zusatz von Weingeist als hellrothes Pulver gefällt.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° nur 7 Aeq. Wasser; bei 200° getrocknet, hat es 8 Aeq. verloren; langsam weiter erhitzt, werden die Krystalle grün und zerfallen bei steigender Temperatur nach und nach zu einem grünen Pulver, einem Gemenge von Chromoxyd mit kohlensaurem Kali; stark an der Luft geglüht, bildet sich chromsaures Kali.

Die Lösung des Salzes wird bei Zusatz von Kali grün, aber erst beim Kochen fällt Chromoxydhydrat nieder; kohlensaures Kali fällt das Chromoxyd schwieriger, Ammoniak gar nicht.

Blaues Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung dieses Salzes kann man 379 Thle. rothes Salz mit 184 Thln. neutralem oxalsauren Kali in Wasser lösen und die Auflösung abdampfen. Oder es wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt.

Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 23 Thln. neutralem oxalsauren Kali und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure versetzt. Hierbei geben:



Die Lösung wird langsam zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Das wasserhaltende Salz krystallisirt in rhombischen Säulen; die Krystalle erscheinen bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem Licht sind sie tiefblau; in der dichroskopischen

Loupe zeigen die Krystalle in der Richtung der Normale und der Queraxe eine grünliche Farbe; auch das Pulver des Salzes erscheint grünlich.

Das Salz löst sich in 5 Thln. kaltem, leichter in heißem Wasser, die Lösung ist bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem Licht je nach der Concentration seladongrün bis tief colombinroth. Beim Kochen wird die Lösung grün, die heifs eingedampfte Lösung hinterlässt eine grüne amorphe Masse, die nach dem Lösen in Wasser beim freiwilligen Verdampfen wieder blaue Krystalle giebt. Weingeist fällt das Salz aus seiner wässerigen Lösung. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Krystallwasser, beim Glühen an der Luft bildet sich chromsaures Kali und kohlenaures Kali. — Die Lösung des Salzes wird von Kali erst in der Hitze gefällt, Barytwasser und Kalkwasser fällen Chromoxydhydrat und oxalsauren Baryt oder Kalk.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk. Rothcs Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich beim Reduciren von chromsaurem Kalk mit überschüssiger Oxalsäure. Um es darzustellen wird oxalsaures Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsauren Kalk gekocht, und die Flüssigkeit heifs filtrirt, beim Erkalten scheidet sich ein violettes Magma ab, aus welchem nach dem Auswaschen der Mutterlauge mit kaltem Wasser das reine Kalkdoppelsalz in rosenrothen glänzenden Krystallen zurückbleibt, die beim Trocknen zu einer rothen Krystallhaut zusammensintern.

Das Salz löst sich erst in 200 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in siedendem Wasser; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus, sondern erst, wenn diese bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Beim Eindampfen der Salzlösung im Wassersade bleibt ein grünes amorphes Salz, aus dessen Lösung in wenig Wasser sich wieder das rothe Salz abscheidet. Wird das Salz mit einer grossen Menge Wasser gekocht, so wird ein Theil des Doppelsalzes zersetzt, und es scheidet sich etwas oxalsaurer Kalk ab. In wässrigem oxalsaurem Natron ist das Doppelsalz leicht löslich, und krystallisirt beim Abdampfen in rothen Krystallflittern.

Bei 100° getrocknet verliert das Salz 16 Aeq. Wasser.

Blaues Salz: $2(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3) + 3(\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 36\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz schlägt sich nieder, wenn oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gemischt wird; der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt, es bilden sich dunkelvioletten seidenglänzende Nadeln.

Oxalsaure Chromoxyd-Magnesia: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Wird eine Auflösung von chromsaurer Magnesia mit Oxalsäure erhitzt, so erleidet die Chromsäure eine Reduction, und ein Theil der Magnesia schlägt sich als oxalsaures Salz nieder, während eine violette rothe Salzlösung bleibt; wird diese Lösung sogleich filtrirt, so setzt sich das Salz beim freiwilligen Verdampfen in feinen rothen, dem Kalisalz ganz ähnlichen Krystallen ab, deren Wassergehalt nicht bestimmt worden ist.

Wird die bei der Reduction von chromsaurer Magnesia durch Oxalsäure sich bildende Flüssigkeit mit dem Niederschlag gekocht, so setzen sich beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats blaue Krystalle ab, welche wahrscheinlich die analoge Zusammensetzung haben, wie das blaue Kalisalz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{MgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$; untersucht sind diese Krystalle nicht näher.

Oxalsaures Chromoxyd-Natron. Blaues Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 9\text{HO}$. Eine kochende wässrige Lösung von saurem oxalsauren Natron wird mit Chromoxydhydrat gesättigt; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung bilden sich sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen, die bei reflectirtem Licht schwarz, bei durchfallendem tiefblau erscheinen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Weingeist fällt aus der Lösung einen grünlichblauen Syrup. An der Luft verwittert das Salz schwach und wird violett.

Roths Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$ (?). Wenn das vorhergehende Salz in Lösung mit oxalsaurem Natron versetzt wird, so krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen blaviolette Flitter, welche die angegebene Zusammensetzung haben sollen.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{AgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 9\text{HO}$. Wird eine Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischt, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende dunkelblaue Nadeln des Silberdoppelsalzes aus. Sie lösen sich mit violettblauer Farbe in 65 Thln. Wasser von 15° , und in 9 Thln. siedendem Wasser. Das Salz löst sich auch in einer heißen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung wieder unverändert; es verliert bei 120° nur 8 Aeq. Wasser; rasch erhitzt, wird es mit schwacher Explosion zersetzt.

Oxalsaurer Chromoxyd-Strontian: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{HO}$. Das Salz wird in ähnlicher Weise wie das entsprechende Baryt- oder Kalksalz erhalten, durch Fällen einer concentrirten Lösung des blauen Kalisalzes und Umkrystallisiren des Niederschlags. Das Strontiidoppelsalz verhält sich dem Barytdoppelsalz ganz analog.

Oxalsaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$. Beim Mischen von Eisenchloridlösung mit nicht überschüssigem oxalsaurem Alkali scheidet das oxalsäure Eisenoxyd sich langsam als citronengelbes Pulver ab; das Salz ist in Wasser fast unlöslich, wird aber durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein basisches ochergelbes Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässriger Oxalsäure, im Dunkeln hält sich die Lösung unverändert; unter Einfluss des directen Sonnenlichts bildet sich reines Eisenoxydulsalz und Kohlensäure, wobei alles Oxydsalz vollständig reducirt wird.

Das oxalsäure Eisenoxyd verbindet sich mit oxalsauren Alkalien zu löslichen Doppelsalzen.

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$. Dieses leicht lösliche Salz bildet sich, wenn Eisenoxydhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak zusammenkommt. Um es darzustellen, wird eine wässrige Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Eisenoxydhydrat digerirt; die Lösung liefert im Dunkeln ein grünliches krystallinisches Salz, welches sich in 1,1 Thl. Wasser von 20° und in 0,79 siedendem Wasser löst; die Lösung geht im Licht unter Entwicklung von Kohlensäure in Eisenoxydulsalz über.

Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 7\text{HO}$ oder $+12\text{HO}$. Man fällt oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum; der Niederschlag wird aus kochendem Wasser krystallisirt. Es bilden sich grüngelbe seideglänzende Nadeln, welche sich in 30 Thln.

kochendem Wasser lösen. Das trockene Salz wird, wie die Lösung, unter Einfluss von Sonnenlicht leicht reducirt.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 (\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6 \text{HO}$. Dies leicht lösliche Salz bildet sich beim Zusammenbringen von Eisenoxyd mit saurem oxalsaueren Kali; darauf beruht die Anwendung des Sauerkleesalzes zum Auflösen von Eisenoxyd (Rostflecken). Zu seiner Darstellung digerirt man doppeltoxalsaures Kali mit Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung, und dampft die apfelgrüne Lösung ab. Das Salz scheidet sich in smaragdgrünen, schiefen rhombischen Prismen ab, sie lösen sich in 14 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem Wasser, die Lösung hat einen eisenhaften, etwas süßlichen Geschmack, sie röthet Lackmus; im Sonnenlicht wird sie zersetzt unter Bildung von Eisenoxydulsalz und Abscheidung von basischem Eisenoxydsalz. Das Salz verwittert an trockener Luft, und verliert bei 100° sein Krystallwasser, es zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt.

Oxalsaurer Eisenoxyd-Kalk. Das Salz bildet sich in ähnlicher Weise wie das Barytsalz, es krystallisirt aber nicht, seine Zusammensetzung ist daher nicht genau untersucht. Die Bildung dieses nicht unlöslichen Salzes ist die Ursache, dass Kalk aus sauren, Eisenoxyd enthaltenden Lösungen durch Oxalsäure nicht vollständig gefällt wird, außer bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak.

Oxalsaures Eisenoxyd-Natron: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 (\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6 \text{HO}$ (Graham) oder 10HO (Bussy). Das Salz wird wie das Kalisalz aus saurem oxalsaueren Natron und Eisenoxydhydrat dargestellt, und bildet grüne Krystalle, löst sich in 2 Thln. Wasser von 20° und in 0,6 Thle. kochendem Wasser; das trockene Salz verliert bei 100° nicht den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Eisenoxyd-Strontian: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 (\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18 \text{HO}$. Das Salz wird wie das analoge Barytsalz erhalten, und verhält sich wie dieses.

Oxalsaures Eisenoxydul findet sich selten krystallisirt, meistens derb in Braunkohlenlager als Humboldtite oder Oxalite oder Eisenresin, seine Zusammensetzung ist: $(\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{HO}$ oder 2HO .

Oxalsaures Eisenoxydul scheidet sich ab in kleinen citronengelben glänzenden Krystallen, $\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$, wenn eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd in wässriger Oxalsäure dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Döbereiner hat dieses Salz als Licht-Humboldtite bezeichnet.

Wird metallisches Eisen in Oxalsäure gelöst, so entwickelt sich Wasserstoff, es schlägt sich nach und nach neutrales citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul (mit 2 Aeq. Wasser) als Pulver nieder, während ein saures Salz in Lösung bleibt. — Auch beim Fällen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Oxalsäure fällt fast alles Eisen als citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul nieder.

Das Salz löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, selbst bei Zusatz von wässriger Oxalsäure löst es sich kaum mehr; durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wird es löslicher. Beim Glühen wird das Salz zersetzt, es entwickelt sich Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt Eisenoxydul (nach Magnus, u. A. auch metallisches Eisen oder Kohleneisen) zurück.

Oxalsaures Kali. Neutrales Salz: $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$.

Zuweilen kommen auch Krystalle vor $= \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ (Bérard). Das Salz wird erhalten durch Sättigen der freien Säure oder des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kali. Es krystallisirt in geschobenen rechtwinkligen Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems, es löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser. Das Salz hat einen kühlend bitteren Geschmack, und bei 40° ein specif. Gewicht von 2,12, es wird an trockener Luft undurchsichtig, aber erst bei 160° verliert es alles Krystallwasser, an feuchter Luft nimmt es dasselbe wieder auf. — Das trockene Salz zeigt beim Erwärmen von 0° bis 100° eine cubische Ausdehnung von 0,0116, es hinterlässt beim Glühen kohlensaures Kali.

Saures Salz: $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{aq}$. Sauerkleesalz, *Oxalium, Sal acetosellae*. Dieses Salz ist im Saft von *Oxalis acetosella* und *corniculata*, von *Rumex acetosella* und *acetosa* enthalten. Es ward früher aus dem ausgepressten Saft dieser Pflanzen durch Aufkochen, Klären, Krystallisiren und Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren erhalten. Aus 400 Pfd. Sauerklee wird etwa 1 Pfd. Sauerkleesalz erhalten. Bei dem niedrigen Preise der aus Zucker dargestellten Oxalsäure wird es jetzt einfacher aus der freien Säure erhalten dadurch, dass die Hälfte der Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann die zweite Hälfte der freien Säure zugesetzt wird; auf 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure sind nahe 55 Thle. reines kohlensaures Kali erforderlich, um das saure Salz zu bilden. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, dem 2- und 1gliedrigen System angehörig, sie haben einen bitterlich-sauren Geschmack, und 2,04 specif. Gewicht bei 40° , sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, erst in 14 Thln. kochendem Wasser und in 34 Thln. kochendem Weingeist. Beim Erhitzen von 0° bis 100° dehnt das Salz sich um 0,0113 seines Volums aus. In der Wärme lassen sich 2 Aeq. Wasser austreiben, beim stärkeren Erhitzen wird das Salz zersetzt, es entweicht Wasser, welches etwas Oxalsäure und Ameisensäure enthält, nebenbei bildet sich eine geringe Menge eines weißen Sublimats von Oxalsäure.

Das Sauerkleesalz wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, ohne sich dabei zu schwärzen, unter Bildung von Kohlenensäure und Kohlenoxyd; enthält das Salz Weinstein, so schwärzt es sich und entwickelt auch schweflige Säure.

Vierfach saures Salz: $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 4\text{aq}$. Das von Savary und Wiegleb entdeckte Salz fällt nieder, wenn eine gesättigte wässrige Lösung des neutralen oder sauren Salzes mit Oxalsäure, Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt wird; oder wenn 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure in Lösung mit 27,4 Thln. reinem kohlen-sauren Kali versetzt wird. — Das Salz krystallisirt aus seiner Lösung in Nadeln des 1- und 1gliedrigen Systems; sie schmecken stark sauer, haben bei 40° ein specif. Gewicht von 1,849, 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,957 Salz. Das trockene Salz dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis 100° um 0,0159 seines Volumens aus; die Krystalle verlieren bei 128° 4 Aeq. Krystallwasser; das trockene Salz wird bei höherer Temperatur zersetzt. Das vierfach saure Salz findet sich oft dem doppel-sauren Salz (dem Sauerkleesalz) beigemischt. Wird 1 Thl. doppel-saures Salz gegläht, und der Rückstand mit 1 Thl. des ursprünglichen Salzes gemengt, so muss die Lösung neutral werden. Bei dem vierfach sauren Salz müssen 3 Thle. gegläht werden, um die Lösung von 1 Thl. Salz zu neutralisiren.

Wird doppelt-saures oxalsaures Kali mit Ammoniak neutralisirt, so bildet sich ein in luftbeständigen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von oxalsaurem Kali-Ammoniak.

Auch Bleioxydhydrat wird von Sauerkleesalz gelöst, und bildet kleine luftbeständige Nadeln von oxalsaurem Kali-Bleioxyd, aus denen Alkalien das Bleioxyd abscheiden.

Oxalsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Rhabarberwurzel, dann in bedeutender Menge in manchen Lichen-Arten. Das Salz ist während der kräftigsten Vegetation im Inhalt der Pflanzenzellen vermittelst des Pflanzeneiweißes völlig gelöst; gegen Ende der Vegetationsperiode scheidet sich der Ueberschuss an oxalsaurem Kalk in den Zellen in mikroskopischen Quadratocstäedern ab, so in den Zellen von *Tradescantia discolor*, namentlich bei Cacteen; es findet sich auch noch in vielen anderen Pflanzen. Schmidt fand mikroskopische Quadratocstäeder von oxalsaurem Kalk im Schleim der Gallenblase bei Menschen und verschiedenen Thieren, auf der Schleimhaut des schwangern Uterus. Das Salz findet sich ferner im Harn von Menschen und Thieren.

Die Harnsteine, welche ihrer Form wegen als Maulbeersteine bezeichnet werden, bestehen aus oxalsaurem Kalk, meistens um einen Kern von Harnsäure abgelagert.

Liebig ¹⁾ fand in neuester Zeit, dass ein weißlich grauer Ueberzug auf einer cannelirten Marmorsäule vom Parthenon, der für Farbe gehalten war, aus krystallinischem oxalsaurem Kalk bestand, der offenbar der Ueberrest einer längeren Reihe aufeinanderfolgender Generationen von Flechten ist; er nannte diesen oxalsaurer Kalk, ihn als Mineralspecies betrachtend, Thierschit.

Der oxalsaurer Kalk fällt als ein weißes, geschmackloses Pulver nieder, welches zuweilen aus mikroskopischen Krystallen besteht, wenn man eine Kalksalzlösung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kalk fällt.

Das Salz ist nicht löslich in Wasser, in Salmiaklösung, in Essigsäure oder wässriger Oxalsäure, ein wenig löslich in Milchsäure; ein Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure löst das Kalksalz, bei Zusatz von Ammoniak fällt es wieder nieder. Aus der salpetersauren Lösung krystallisirt beim Abdampfen freie Oxalsäure.

Bei 100° getrocknet, enthält das Salz noch 1 Aeq. Krystallwasser, das erst bei 150° fortgeht; dieses getrocknete Salz ist im hohen Grade elektrisch; es zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an. Beim stärkeren Glühen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von kohlen-saurem und kaustischem Kalk. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird der oxalsaurer Kalk nur theilweise zersetzt, vollständig durch längeres Kochen mit kohlen-saurem Kali.

Lösliche Kupferoxydsalze, wie salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid zersetzen den oxalsaurer Kalk, unter Abscheidung von oxalsaurem Kupferoxyd. Bei Gegenwart von viel Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorcalcium löst sich etwas oxalsaurer Kalk in Kupferchlorid auf, bei längerem Stehen scheidet sich oxalsaures Kupferoxyd aus. Wird oxalsaurer Kalk mit den löslichen Salzen von Silber, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Cobalt, Strontian oder

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVI, 8. 113.

Barvt gekocht, so findet eine Zersetzung statt, es bildet sich ein lösliches Kalksalz, und oxalsaures Metalloxyd (als Doppelsalz?) fällt nieder.

Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CaCl} + 7\text{H}_2\text{O}$. Wird oxalsaurer Kalk in Salzsäure von 1,13 specif. Gew. kochend bis zur Sättigung gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung das angegebene Doppelsalz. Nach dem Abtropfen werden die Krystalle wiederholt zwischen Fließpapier ausgepresst, so lange sie noch sauer reagiren. Das Salz ist luftbeständig, durch die geringste Menge Wasser wird es zersetzt, Chlorcalcium löst sich, und oxalsaurer Kalk bleibt zurück. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Wasser, der letzte Gehalt an Wasser geht erst über 200° vollständig fort.

Oxalsaures Kobaltoxydul: $\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet sich beim Füllen eines löslichen Kobaltoxydulsalzes mit Oxalsäure; oder wenn man kohlenensaures Kobaltoxydul mit etwas überschüssiger gelöster Oxalsäure digerirt. Es stellt ein rosenrothes Pulver dar, röthet nicht Lackmus, ist in Wasser auch bei Zusatz von Oxalsäure fast unlöslich, es braucht 40000 kochender wässriger Oxalsäure zur Lösung (Winkelblech); es löst sich etwas leichter in kochendem Wasser bei Zusatz von manchen Ammoniaksalzen, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab. In wässrigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst es sich schon in der Kälte ziemlich leicht, noch leichter in der Wärme. Aus einer Lösung in concentrirtem Ammoniak scheiden sich beim Abdampfen an der Luft colombinrothe Nadeln von oxalsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak; dieses Salz löst sich in Wasser, oxydirt sich an der Luft leicht, indem sich Kobaltoxydoxydulsalz bildet, und seine Farbe wird dann brauner.

Wird oxalsaures Kobaltoxydul in luftfreiem Wasser vertheilt und dann Kali zugesetzt, so scheidet sich ein blaues basisches Salz ab, welches durch Auswaschen mit luftfreiem Wasser rein erhalten wird. Es enthält $3\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Im luftleeren Raume getrocknet, ist es ein blaugrünes Pulver. Wird das oxalsaure Kobaltoxydul, statt es kalt mit Kali zu behandeln, damit erwärmt, so bildet sich rothes Kobaltoxydulhydrat.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak: $\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 9(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 15\text{H}_2\text{O}$ (Winkelblech). Diese Verbindung wird erhalten durch Auflösen von oxalsaurem Kobaltoxydul in neutralem oxalsaurem Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich hellrothe Krystalle, diese sind in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser sehr leicht löslich; eine Lösung mit 2 Proc. Salz erscheint dunkler gefärbt, als das Salz für sich. An der Luft verwittert das Salz, bei Abschluss der Luft geglüht, bleibt Kobalt metallisch zurück.

Wird die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak versetzt, so wird sie farblos, und es scheidet sich ein hellbraunes Pulver ab, welches $2(\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ enthalten soll; das Salz wird durch wässriges Kali in der Wärme zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und blaues basisches Oxydulsalz scheidet sich ab.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali wird in rothen Krystallen erhalten, wenn oxalsaures Kobaltoxydul mit neutralem oxalsaurem Kali, oder wenn Kobaltoxydulhydrat mit saurem oxalsaurem Kali in Lösung erhitzt wird; das Salz krystallisirt beim Erkalten der Lösung; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxalsaures Kobaltoxyd ist für sich nicht dargestellt; in Ver-

bindung mit Ammoniak: $C_2O_3 \cdot 3C_2O_3 + 6NH_3 + 3H_2O$, wird es erhalten, wenn eine Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydul in concentrirtem Ammoniak längere Zeit der Luft ausgesetzt wird bei abgehaltener Kohlensäure; es scheiden sich hyacinthrothe glänzende Krystallkörner aus, welche durch Umkrystallisiren aus einer heißen Lösung von kohlensaurem Ammoniak gereinigt werden. Das Salz (oxalsaurer Roseokobaltiak von Fremy, welches nach ihm auf $2C_2O_3 \cdot 5NH_3$ enthält) löst sich kaum in Wasser oder wässrigem Ammoniak, leichter in heißem kohlensaurem Ammoniak. Bei 100° verliert das Salz nur wenig an Gewicht, bei stärkerer Hitze geht Ammoniak fort, und das Salz färbt sich violett. Mit Kali gekocht, entwickelt sich aus der Verbindung Ammoniak und braunes Oxydhydrat bleibt zurück.

Oxalsaures Kobaltoxyd - Oxydul: $Co_2O_3 \cdot 3C_2O_3 + CoO \cdot C_2O_3$. Wird frisch ausgefälltes Kobaltoxydhydrat mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure übergossen, so löst es sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter schwacher Kohlensäureentwicklung auf, indem $\frac{1}{3}$ der Base zu Oxydulsalz reducirt ist, dessen oxalsaures Salz sich mit dem oxalsauren Kobaltoxyd vereinigt; es bildet sich eine tiefgrün gefärbte Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem trockenen Luftstrome verdampft wird. Das Salz scheidet sich in wasserfreien, dunkelgrünen, seideglänzenden Nadeln ab; es ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfließt an der Luft. Die Lösung, von der Farbe des mangansauren Kalis, zersetzt sich bei Mittelwärme an der Luft, leichter unter Einfluss von Sonnenlicht oder im luftleeren Raume, es entwickelt sich Kohlensäure, indem das Salz in oxalsaures Kobaltoxydul übergeht, welches sich bei langsamer Bildung in kleinen Krystallen ausscheidet. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung langsam; Ammoniak scheidet aus der concentrirten Lösung einen braunen Niederschlag ab; Kali verhält sich ähnlich; kohlensaures Kali giebt einen grünen Niederschlag, der erst an der Luft braun wird, Cyankalium giebt einen weißen, Ferrocyankalium, besonders in der sauren Lösung, einen blauen Niederschlag. Kalksalze fallen aus der Lösung nicht die Oxalsäure.

Wird die grüne Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydoxydul mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak oder oxalsaurem Kali versetzt, und die Lösung in einem trockenen Luftstrom oder in Vacuum verdampft, so bilden sich kleine grüne Krystalle von einem Ammoniak- oder Kali-Doppelsalz. Diese Verbindungen sind sehr leicht in Wasser löslich; ihre Lösungen zersetzen sich am Lichte und unter Einfluss von Wärme fast ebenso leicht, wie die des oxalsauren Kobaltoxydoxyduls; im Vacuum lassen sie sich rasch abdampfen, beim längeren Stehen darin erfolgt aber auch die Reduction unter Entwicklung von Kohlensäure.

Oxalsaures Kupferoxyd. Kupfer in Berührung mit wässriger Oxalsäure und Luft oxydirt sich langsam. Eine Lösung von Kupfervitriol wird durch freie Oxalsäure fast vollständig gefällt; ebenso durch oxalsaure Alkalien, wenn diese nicht im Ueberschuss zugesetzt werden. Getrocknet ist das oxalsaure Kupferoxyd ein hellgrünlichblaues Pulver, es löst sich nicht in Wasser, auch nicht in kochender wässriger Oxalsäure; ein Zusatz von vielen Ammoniaksalzen macht es etwas löslicher; bei Zusatz von reinem und von kohlensaurem Ammoniak ist es ziemlich leicht löslich, in warmer concentrirter Salzsäure löst es sich vollständig und giebt eine gelbe Lösung. Mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali zusammengebracht, wird das oxalsaure Kupferoxyd

lasurblau; beim Kochen damit scheidet sich schwarzes Kupferoxyd ab. Das stark getrocknete Kupfersalz enthält noch Wasser; stark erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure, wobei reines metallisches Kupfer in rothen glänzenden Blättchen zurückbleibt.

Das oxalsaure Kupferoxyd bildet mit den oxalsauren Alkalien lösliche Doppelsalze.

Oxalsaures Kupferoxyd mit Ammoniak. Wird in wässriges Ammoniak ein Ueberschuss von oxalsaurem Kupferoxyd gebracht, so bildet sich eine tiefblaue Lösung, und es bleibt ein ungelöstes lasurblaues sandartiges Pulver zurück, dessen Zusammensetzung (nach Vogel) $2(\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_3$ seyn soll; über 100° erhitzt, verliert dieses Pulver Ammoniak, und bei höherer Temperatur verbrennt es unter Verpuffung mit Flamme.

Wird die blaue Lösung von oxalsaurem Kupferoxyd in Ammoniak verdampft, so schießen dunkelhimmelblaue, platte, sechsseitige Säulen an von $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche bei 15° schon verwittern unter Verlust von Ammoniak und Wasser. Bei höherer Temperatur verhält es sich wie das vorige Salz.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich durch Auflösen von Kupferoxyd in saurem oxalsauren Ammoniak, oder wenn oxalsaures Kupferoxyd in neutralem oxalsauren Ammoniak gelöst wird. Es krystallisirt in blauen Blättchen; diese sind luftbeständig, sie lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich hierbei theilweise unter Zurücklassung von etwas oxalsaurem Kupferoxyd, sie lösen sich leicht in überschüssigem oxalsauren Ammoniak; etwas über 100° verliert das Salz sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur geht auch Ammoniak fort, und die zersetzte Masse erscheint braun.

Metallisches Eisen in die Lösung von diesem Doppelsalz gebracht, verkupfert sich, indem Ammoniak frei wird; bei Zutritt von Luft löst sich dann das abgeschiedene Kupfer unter Oxydation in dem freigewordenen Ammoniak wieder auf; bei Abschluss der Luft findet dies nicht statt; zuweilen erfolgt die Abscheidung des Kupfers mittelst Eisen schon in der Kälte, zuweilen erst in der Wärme.

Oxalsaures Kupferoxyd-Kali: $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $+ 4\text{H}_2\text{O}$. Das Salz lässt sich durch Lösen von kohlen-saurem Kupferoxyd in saurem oxalsauren Kali, oder von oxalsaurem Kupferoxyd in neutralem oxalsauren Kali darstellen, oder wenn Kupfer-vitriollösung mit überschüssigem neutralen oxalsauren Kali gefällt wird. Aus der heißen Lösung krystallisirt das Salz in grünlichblauen Rhomboëdern, welche 2 Aeq. Wasser enthalten und luftbeständig sind. Bei niedriger Temperatur scheiden sich blaue nadelförmige sechsseitige Säulen ab, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur aber schnell verwittern. Das Salz löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wobei ein Theil oxalsaures Kupferoxyd sich abscheidet; bei Zusatz von oxalsaurem Kali löst es sich vollständig. In Weingeist ist es unlöslich, verliert aber beim Uebergießen mit Alkohol Krystallwasser. In der Hitze verliert sowohl das Salz mit 4 Wasser, wie das mit 2 Wasser, sein Krystallwasser.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron: $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Entsteht in gleicher Weise, wie das Kalidoppelsalz. Es bildet blaue Nadeln, löst sich unvollständig unter theilweiser Zer-

setzung in Wasser, ist bei Zusatz von oxalsaurem Natron löslich ohne Zersetzung. Es ist luftbeständig, im Licht zersetzt es sich und wird, ohne sein Gewicht zu verändern (Vogel), zuerst grün, dann braun. In der Hitze verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann bei höherer Temperatur.

Oxalsaures Lanthanoxyd ist in Wasser unlöslich.

Oxalsaures Lithon. Das neutrale Salz ist schwierig krystallisirbar und leicht in Wasser löslich; das saure Salz bildet durchsichtige, etwas weniger lösliche Krystallkörner.

Oxalsaure Magnesia: $\text{Mg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Zur Darstellung desselben digerirt man kohlensaure Magnesia mit einer Auflösung von Oxalsäure, oder fällt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit oxalsaurem Kali. Das Salz ist ein weißes Pulver, sehr wenig in Wasser löslich und wird auch durch Zusatz von Oxalsäure nicht merkbar löslicher. Es verliert bei 100° viel weniger, als 1 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Magnesia - Ammoniak: 1) $\text{Mg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + 5(\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3) + 4 \text{H}_2 \text{O}$ (Gmelin), oder $\text{Mg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + 6(\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3) + 4 \text{H}_2 \text{O}$ (Kayser). Man sättigt eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak kochend mit oxalsaurer Magnesia, oder kocht eine Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Magnesia. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Doppelsalz in milchweißen, warzenförmigen Krystallen ab; sie sind in Wasser löslich, wobei sich ein wenig oxalsaure Magnesia abscheidet; sie verwittern an der Luft.

2) $3(\text{Mg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3) + \text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$, bildet sich, wenn nicht zu verdünnte Lösungen von Chlormagnesium und oxalsaurem Ammoniak gemischt werden; im Laufe von einigen Stunden oder in einigen Wochen, je nach der Concentration der Flüssigkeit, scheidet es sich in durchscheinenden, weißen Krystallrinden aus. Das Salz ist geschmacklos, es löst sich in 480 Thln. Wasser; es ist löslich in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt.

Oxalsaures Magnesia - Kali: $\text{Mg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + \text{K O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + 6 \text{H}_2 \text{O}$. Eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsauren Kali wird mit frisch gefällter oxalsaurer Magnesia gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in milchweißen, warzenförmigen Krystallen aus; diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Heißes Wasser löst das oxalsaure Kali daraus auf. An der Luft verwittern sie.

Oxalsaures Manganoxyd. Eine kalte Auflösung von Oxalsäure mit Manganoxyd geschüttelt, giebt (nach Frommherz) eine braune Lösung, die bei Zusatz von Kali purpurroth wird; langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zersetzt sie sich, es entwickelt sich Kohlensäure unter Abscheidung von oxalsaurem Oxydulsalz.

Oxalsaures Manganoxydul. Das Salz bildet sich, wenn kohlensaures Manganoxydul mit wässriger Oxalsäure digerirt wird, oder man fällt eine nicht zu verdünnte Lösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Kali, welches aber nicht im Ueberschuss angewendet werden darf. Es scheidet sich als weißes, krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Trocknen oft schwach röthlich ist. Es löst sich in 900 kaltem, in etwas weniger kochendem Wasser; bei Zusatz von Oxalsäure ist es nicht in der Kälte.

aber in der Wärme viel löslicher; auch Zusatz von Essigsäure und von den meisten Ammoniaksalzen macht, dass es sich in der Wärme leichter löst. Das Salz enthält Krystallwasser, verliert aber bei 100° nichts am Gewicht.

Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak: $\text{MnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Oxalsaures Manganoxydul löst sich in einer siedenden Lösung von oxalsaurem Ammoniak, beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Doppelsalz in weißen Nadeln, die an der Luft zu einem gelben Pulver verwittern.

Wird die wässrige Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, vielleicht entweder eine Verbindung des Doppelsalzes mit Ammoniak, oder ein Doppelsalz mit basisch oxalsaurem Manganoxydul: $3(\text{MnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, oder $(3\text{MnO} + \text{C}_2\text{O}_3) + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali. Oxalsaures Manganoxydul löst sich beim Erhitzen auch in oxalsaurem Kali; beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in weißen oder röthlichen Krystallen.

Oxalsaures Methyloxyd. Oxalholzäther. Kleeholzäther. Oxalformester. Oxamethol: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung destillirt man gleiche Theile Holzgeist, Schwefelsäurehydrat und krystallisirter Oxalsäure, oder auf 1 Holzgeist 1 Sauerkleesalz und 2 Schwefelsäure oder 4 Theile verwitterter Oxalsäure mit 4 Holzgeist und $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 Schwefelsäure; zweckmäßig ist es, das Gemenge einige Zeit vor der Destillation mit einander zu digeriren, ähnlich wie bei Bereitung des Oxaläthers. Es geht bei der Destillation zuerst etwas Holzgeist und dann der Aether über, der in der Vorlage krystallinisch erstarrt; man lässt ihn in einem Oelbade trocknen, um Holzgeist und Wasser zu entfernen, und destillirt ihn dann über Bleiglätte, wobei die freie Oxalsäure zurückbleibt.

Der Oxalholzäther krystallisirt in rhombischen farblosen Tafeln, er riecht dem Oxalweinäther etwas ähnlich; er löst sich ein wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Holzgeist, besonders in der Wärme. Er schmilzt bei 51° und siedet bei 161°.

Zersetzungen des oxalsauren Methyloxyds. 1) Durch Wasser. Oxalholzäther mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Berührung, zersetzt sich bald, schneller noch beim Erhitzen. Hierbei bildet sich, nach Péligot, Oxalsäure und Holzgeist; nach Schweitzer neben Oxalsäure ein Oel, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}$, welches er Methol nennt.

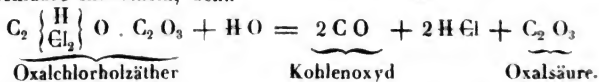
2) Durch Alkalien. Wird zu einer Lösung von Oxalholzäther wenig Kalihydrat gesetzt, so zwar, dass es nicht zur Sättigung aller Oxalsäure hinreicht, so scheidet sich beim Verdampfen ein Salz ab, welches wahrscheinlich oxalsaures Methyloxyd-Kali ist. Wird der Aether in Weinalkohol gelöst und mit Kalihydrat bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von oxalsaurem Aethyloxyd-Kali ab.

3) Durch Ammoniak. Bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak bildet sich Holzgeist und Oxamid; bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas entsteht oxaminsaures Methyloxyd (s. d. A.) und Holzgeist.

4) Durch Chlorgas. Bei Einwirkung von trockenem Chlor-

gas auf oxalsaures Methyloxyd wird nach und nach der Wasserstoff des Methyloxyds durch Chlor ersetzt. Es bilden sich hier verschiedene Producte.

Oxalsaures Bichlormethyloxyd. Chloroxalformester. Zweifach gechlorter Oxalholzäther. Vierfachchlor-Oxamethol: $C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \right\} O \cdot C_2 O_3$. Diese Verbindung ist von Malaguti entdeckt. Um sie darzustellen, wird trockenes Chlorgas über im Schmelzen erhaltenen Oxalholzäther geleitet, ohne das Sonnenlicht einwirken zu lassen. Die Wirkung geht im Tageslicht nur langsam vor sich, so dass nach einer Einwirkung von mehreren Wochen nur ein kleiner Theil des behandelten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Dieser flüssige Theil wird abgegossen und nochmals mit Chlor behandelt, so lange, bis ein Tropfen sich vollständig in Wasser unter Aufbrausen löst. Das gelbe, rauchende Product wird dann zuerst an der Luft erwärmt, und darauf fractionirt destillirt, es bleiben Oxalsäure und oxalsaures Methyloxyd, zum Theil gechlortes, zurück; von den Destillaten sind diejenigen die reinsten, die bei Zerlegung durch Wasser nur Kohlenoxyd, nicht auch Kohlensäure entwickeln, denn



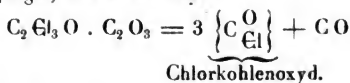
Der reine Aether ist eine farblose flüchtige Substanz; an feuchter Luft oder mit sehr wenig Wasser zusammengebracht, bildet sich krystallisirte Oxalsäure.

Oxalsaures Trichlormethyloxyd. Perchloroxalformester. Dreifach gechlorter Oxalholzäther. Sechsfach-Oxamethol. Wird Oxalholzäther unter Einfluss des directen Sonnenlichts der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so bildet sich zuerst auch oxalsaures Bichlormethyloxyd, bald entsteht aber noch ein chlorreicheres Product, das oxalsäure Trichlormethyloxyd, welches von Cahours entdeckt ist. Seine Zusammensetzung ist: $C_2 Cl_3 O \cdot C_2 O_3$.

Zu seiner Darstellung wird trockenes oxalsaures Methyloxyd in kleinen Portionen in vollständig mit Chlor gefüllte Flaschen gebracht, und dann der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt. Es tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die aber bald nachlässt. Sobald die Farbe des Chlorgases sich nicht verändert, ist die Umwandlung vollständig.

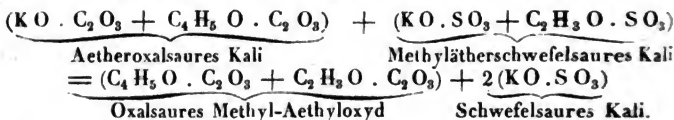
Der Oxalperchlorholzäther bildet schneeweiße, perlglänzende Blättchen, er schmilzt bei gelinder Wärme, bei höherer Temperatur zersetzt er sich, ein Theil sublimirt unzersetzt.

Zersetzungen des oxalsauren Trichlormethyloxyds:
1) durch Wärme. Wird die Verbindung durch ein auf 350° bis 400° erhitztes Rohr geleitet, so zerlegt sie sich vollständig in Chlorkohlenoxyd (Phosgenas) und Kohlenoxyd:



2) durch fixe Alkalien. Eine wässrige Lösung von Kali wirkt heftig zersetzend ein, es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures Kali und oxalsaures Kali:

methylätherschwefelsaurem Kali, oder wenn methylätheroxalsaures Kali mit ätherschwefelsaurem Salz gemengt destillirt wird:



Zur Darstellung dieser Doppelverbindung wird ätheroxalsaures Kali (dessen Darstellung siehe unter: »saures oxalsaures Aethyloxyd« Bd. I., S. 122) bei 100° getrocknet, mit sorgfältig getrocknetem, methylätherschwefelsaurem Kali gemengt, wobei man, um die Destillation zu erleichtern, Bimssteinpulver beimischt. Das Gemenge wird im Sandbade destillirt; es geht eine unreine, gelbliche, stark nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit über; sie wird wiederholt über Chlornatrium destillirt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd rectificirt.

Das oxalsaure Methyl- Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, sie hat bei 12° ein spezifisches Gewicht von 1,27, sie siedet bei 160° bis 170° und destillirt unverändert über; das spezifische Gewicht des Dampfes ist 4,6, es berechnet sich bei einer Verdichtung auf 4 Volum zu 4,5. In kaltem Wasser löst der Aether sich nicht, beim Stehen damit, und auch schon an feuchter Luft zersetzt er sich langsam, schneller beim Kochen mit Wasser; Kalilauge zersetzt ihn sogleich, es bildet sich Holzgeist, Alkohol und Oxalsäure¹⁾.

Oxalsaures Molybdänoxyd. Das Salz scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in schwarzblauen Krystallen ab; es löst sich mit rother Farbe in Wasser, Ammoniak fällt aus der Lösung ein ziegelrothes basisches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Mit oxalsaurem Kali bildet es ein in Wasser lösliches Doppelsalz, welches entsteht, indem saures oxalsaures Kali mit Molybdänoxydhydrat erwärmt wird.

Oxalsaures Molybdänoxydul entsteht beim Fällen eines Molybdänoxydulsalzes mit Oxalsäure, ein dunkelgrauer Niederschlag, im trockenen Zustande fast schwarz, er löst sich nicht in Wasser, selbst bei Zusatz von freier Oxalsäure löst er sich sehr wenig. Mit oxalsaurem Kali bildet er ein in Wasser lösliches purpurfarbened Doppelsalz.

Oxalsaure Molybdänsäure. Wird wässrige Oxalsäure mit Molybdänsäure digerirt, so bildet sich eine farblose Lösung; beim Verdunsten derselben bleibt eine farblose Gallerte, die nach einiger Zeit von selbst krystallinisch wird. Das Salz ist in Wasser und mit gelber Farbe in Weingeist löslich.

Eine Lösung von saurem oxalsaueren Kali löst die Molybdänsäure, es bildet sich ein nicht krystallisirbares Doppelsalz.

Oxalsaures Natron findet sich in manchen Pflanzen, so in manchen Salsola-Arten und im Saft des *Mesembrianthemum crystallinum*. Neutrales Salz: $\text{Na O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3$. Das Salz wird durch Neutralisation von aufgelöster krystallisirter Oxalsäure (100 Thle.) mit krystallisirtem koh-

¹⁾ Chancel: Compt. rend. des travaux de chem. par Laurent et Gerhardt. 1850. p. 372. Annalen der Chem. und Pharm. LXXIX, S. 91. Journ. für praktische Chemie LI, S. 316.

lensauren Natron (227 Thle.) dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, wasserfreien Krystallkörnern (Graham), 100 Thle. Wasser lösen 3,74 Thle. Salz bei 20°, 8 und 6,24 Salz bei 100° (Pohl).

Saures Salz: $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{ aq.}$ Entsteht durch Auflösen von 100 krystallisirter Oxalsäure und 114 krystallisirtem kohlen-sauren Natron in Wasser, und Krystallisiren. Die Krystalle sind sauer, schwer löslich in Wasser, sie verlieren bei 100° nur 1 Aeq. Wasser, erst bei 160° geht auch das zweite Aeq. Krystallwasser fort.

Oxalsaures Natron-Kali. Wird Sauerkleesalz mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, so soll sich, nach Wenzel, ein leicht lösliches Salz bilden, welches dem Alaun ähnlich krystallisirt; nach Ram-melsberg scheidet sich wasserfreies neutrales oxalsaures Natron kry-stallinisch ab.

Oxalsaures Nickeloxydul: $\text{NiO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$. Gelöste Oxalsäure nimmt in der Wärme Nickeloxydulhydrat auf und zersetzt kohlen-saures Nickeloxydul; sie fällt die Nickeloxydulsalze fast vollständig. Die oxalsauren Alkalien fällen die Nickeloxydulsalze gar nicht oder sehr langsam; beim Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag leicht auf. Das oxalsaure Nickeloxydul bildet grünliche Flocken, es löst sich nicht in Wasser, und selbst in kochendem Wasser bei Zusatz von freier Oxalsäure sehr wenig, dagegen löst es sich leicht in stärkeren Mineralsäuren. Beim Erhitzen verliert das Salz Wasser; in einer Retorte bis zur Zersetzung erhitzt, bleibt Nickelmetall zurück.

Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich nur wenig in den meisten Ammoniaksalzen, aber leicht in reinem und kohlen-saurem Ammoniak. Wird die violette Lösung des Nickeloxydulsalzes in Ammoniak an die Luft gestellt, so dampft Ammoniak fort, und es scheidet sich ammoniakhaltendes oxalsaures Nickeloxydul: $2(\text{NiO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_3 + 6 \text{HO}$, in krystallinischen Rinden von hellbläulich grüner Farbe ab; das Salz löst sich nicht in Wasser, aber leicht wieder in Ammoniak.

Oxalsaures Nickeloxydul - Ammoniak, $\text{NiO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 9(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 15 \text{HO}$. Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich in oxalsauerm Ammoniak; aus der hellgrünen Lösung krystallisirt dieses schwach grün gefärbte Salz; es verhält sich ganz analog dem entsprechenden Kobaltoxydulsalz; Ammoniak fällt aus seiner wässerigen Lösung ein hellgrünes basisches Salz, das identisch ist mit dem, welches aus einer Lösung von oxalsauerm Nickeloxydul an der Luft herauskrystallisirt.

Oxalsaures Nickeloxydul-Kali. Wird oxalsaures Nickeloxydul mit einer Lösung von neutralem oxalsauern Kali erhitzt, so bildet sich ein hellgrünes neutrales, nicht in kaltem Wasser lösliches Salz.

Oxalsaures Palladiumoxydul fällt als ein hellgelber Niederschlag, wenn salpetersaures Palladiumoxydul mit oxalsauren Alkalien gefällt wird.

Oxalsaures Palladiumoxydul - Ammoniak: $\text{PdO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$ oder $+ 8 \text{HO}$. Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn die Lösung eines Palladiumoxydulsalzes in Ammoniak mit Oxalsäure versetzt, oder wenn Palladiumoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak gekocht wird. Das Salz krystallisirt aus der heißen Lösung in bronzegelben, kurzen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten; zuweilen bilden sich lange Nadeln mit 8 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Platinoxyd bildet sich beim Auflösen von Platinoxydhydrat in Oxalsäure, es bildet gelbe Krystalle.

Oxalsaures Platinoxydul. Wird Platinoxyd-Natron mit einer Lösung von Oxalsäure erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine dunkle Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst grün, dann dunkelblau wird. Aus dieser Lösung scheiden sich nach und nach kupferrothe, metallisch glänzende Nadeln ab von oxalsaurem Platinoxydul; die zurückbleibende blaue Mutterlauge wird beim Verdünnen mit Wasser gelb, durch Abdampfen wieder blau. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen mit einer schwachen Verpuffung, es entwickelt sich Wasser und Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxyd: $\text{Hg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H O}$. Das Salz scheidet sich als ein weißes, unlösliches Pulver aus, wenn eine Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Oxalsäure oder oxalsaurem Alkali gefällt wird. Es ist weiß, bräunt sich langsam am Licht, ist unlöslich in Wasser, durch längeres Kochen damit wird es zersetzt in saures lösliches und basisches unlösliches Salz; es ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. In der Wärme ist es kaum löslich in wässriger Oxalsäure, leicht löslich in Salpetersäure oder Salzsäure. In der Hitze wird es zersetzt.

Wird das oxalsaure Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak digerirt, so bleibt ein weißes basisches oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich in etwa 400 Thln. Wasser, oder in fast 500 Thln. Weingeist löst, in Aether aber unlöslich ist. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und in heißer Salpetersäure. Kalihydrat färbt das Salz gelb.

Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. Oxalsaures Quecksilberoxyd löst sich beim Digeriren in gelöstem neutralen oxalsauren Kali; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in weißen glänzenden Blättchen ab, die sich am Licht bald gelb färben. Das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem oxalsaures Quecksilberoxyd zurückbleibt. Mit Kalilauge erhitzt, scheidet sich Quecksilberoxyd aus, für sich erhitzt, schmelzen die Krystalle, sie entwickeln Ammoniak und verpuffen zuletzt unter Entwicklung von Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxydul. Wird Quecksilberoxydul in der Kälte mit gelöster Oxalsäure längere Zeit in Berührung gelassen, oder salpetersaures oder schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali gefällt, so bildet sich oxalsaures Quecksilberoxydul als ein weißes lockeres Pulver, es färbt sich, besonders wenn es feucht ist, am Licht; es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch nicht in Weingeist oder Aether; wässrige Oxalsäure löst es kaum merkbar; in heißer Schwefelsäure oder in warmer concentrirter Salpetersäure wird es gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ab. Langsam erhitzt, zerlegt es sich nicht weit über 100° ruhig, aber vollständig, rasch erhitzt verpufft es. — Mit nicht zu viel verdünntem Ammoniak geschüttelt, bildet sich ein unlösliches, schwarzes, basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Beim Digeriren mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zerlegt das oxalsaure Quecksilberoxydul sich in Oxydsalz und metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali. Zur Darstellung desselben wird frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul mit oxalsaurem Kali bei ganz gelinder Wärme digerirt. Beim allmäligen Ver-

dampfen scheidet sich das Salz in farblosen vierseitigen Prismen ab. Es ist ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser und lässt sich umkrystallisiren; es ist nicht löslich in Weingeist. Die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Oxalsaures Silberoxyd. Die Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd werden durch Oxalsäure gefällt. Das oxalsaure Silberoxyd ist ein weißes Pulver, es färbt sich am Licht, in Wasser ist es unlöslich; in der Hitze löst es sich in einer Auflösung verschiedener Ammoniaksalze, beim Erkalten scheidet es sich größtentheils wieder ab, in reinem und in kohlensaurem Ammoniak löst es sich auch in der Kälte, ebenso in Salpetersäure. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich unter schwachem Verpuffen und unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure. Auch durch den Schlag verpufft es schwach. In einem Strom von Wasserstoff bei 100° erhitzt, zersetzt es sich und bildet braungelbes saures oxalsaures Silberoxydul, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$, welches bei 140° im Wasserstoff heftig explodirt.

Oxalsaures Silberoxyd-Kali. Beim Digeriren von saurem oxalsauren Kali mit Silberoxydhydrat oder mit kohlensaurem Silberoxyd bildet sich dieses leicht lösliche Doppelsalz, welches beim Verdampfen in luftbeständigen Rhomboëdern krystallisirt.

Oxalsaurer Strontian: $\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Eine Lösung von salpetersaurem Strontian wird mit neutralem oxalsauren Kali gefällt. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver, es löst sich nur in 1920 Thln. kochendem Wasser, leichter bei Gegenwart von Salmiak oder von salpetersaurem Ammoniak, aber wenig in wässriger Oxalsäure. Das auf 100° erhitzte Strontiansalz enthält noch Krystallwasser.

Wenn die Lösung eines Strontiansalzes mit Oxalsäure versetzt wird, so soll sich auch saures Salz bilden.

Oxalsaure Tantalsäure (?). Tantalsäurehydrat löst sich, nach Wollaston, in wässriger Oxalsäure, nach Berzelius nur in saurem oxalsauren Kali zu einer farblosen Lösung, aus welcher Alkalien Tantalsäure fallen.

Oxalsaures Telluroxyd. Eine Lösung von Oxalsäure löst nicht die wasserfreie tellurige Säure, aber das Hydrat; beim Verdampfen scheidet sich das Salz krystallinisch körnig aus; es ist leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich.

Oxalsaure Thonerde: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Ein nicht in Wasser lösliches Salz, welches daher aus Lösungen von Thonerdesalzen durch oxalsaures Kali gefällt wird. Das Salz löst sich leicht bei Zusatz von etwas Oxalsäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt dann eine amorphe gelbliche Masse zurück, sie röthet Lackmus und ist sehr leicht in Wasser löslich, zerfließt sogar an der Luft.

Oxalsaure Thonerde-Baryt: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 10\text{HO}$ oder $+ 30\text{HO}$. Wird eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum mit einer Lösung von saurer oxalsaurer Thonerde gemengt, so scheidet sich dieses Salz in kleinen weißen, seideglänzenden Nadeln aus. Es ist kaum in kaltem, und nur in 30 Thln. kochendem Wasser löslich. Ammoniak zieht Oxalsäure aus und lässt oxalsauren Baryt gemengt mit Thonerde zurück.

Oxalsaure Thonerde-Kali. Wird 1 Thl. Thonerdehydrat mit 5 Thln. saurem oxalsauren Kali in Wasser gelöst, so bleibt beim

Abdampfen das Doppelsalz als ein gummiartiges, leicht in Wasser lösliches, aber nicht zerfließliches Salz zurück.

Oxalsäure Thonerde-Natron: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich, wenn Thonerdehydrat in saurem oxalsauren Natron gelöst wird; beim Verdunsten oder beim Uebergießen der Lösung mit Weingeist scheidet sich das Salz in dünnen Blättern ab.

Oxalsäure Thonerde-Strontian: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{H}_2\text{O}$. In ähnlicher Weise wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt das Salz in kleinen weißen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt.

Oxalsäure Thorerde. Thorerdesalze werden durch Oxalsäure aus ihren Lösungen gefällt, es bildet sich ein schwerer weißer Niederschlag; er ist unlöslich in Wasser und in überschüssiger Oxalsäure; in anderen verdünnten Säuren ist er schwer löslich. Beim Auswaschen mit Wasser geht das Filtrat gern milchig durch das Filter, was durch Zusatz von Oxalsäure verhütet wird.

Oxalsäure Titansäure: $13\text{TiO}_2 + 2\text{C}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{TiO}_2 + 2\text{C}_2\text{O}_3 + 12(\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$. Wird die Lösung eines Salzes des Titanoxyds mit Oxalsäure versetzt, so scheidet beim Kochen die oxalsäure Verbindung sich als käsige Masse ab. Der weiße Niederschlag röthet Lackmus, er löst sich in Titanchlorid wie in überschüssiger Oxalsäure.

Oxalsaures Uranoxyd: $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Um das Salz darzustellen, werden concentrirte Lösungen von Oxalsäure und von salpetersaurem Uranoxyd mit einander gemengt. Bei Anwendung von kalten Lösungen bildet sich ein gelbes Pulver; waren die Flüssigkeiten heiß, so fällt ein zähes Magma nieder, welches allmählig krystallinisch wird. Es wird mit Wasser abgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach sauer reagirt. Ein schwefelgelbes Salz von 2,98 specif. Gewicht, es löst sich in 125 Thln. Wasser von 14° und in 30 Thln. siedendem Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich unter Einwirkung des Sonnenlichts, es entwickelt sich Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, während violettbraune Flocken von Uranoxydulhydrat sich abscheiden, welche sich an der Luft wieder zu gelben Uranoxydhydrat oxydiren. Das lufttrockene Salz enthält 3 Aeq. Wasser, 2 Aequivalente werden bei 100° ausgetrieben, an der Luft aberwieder aufgenommen; bis 300° bei Abschluss der Luft erhitzt, zersetzt das Salz sich unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure, während kupferrothes Uranoxydul zurückbleibt.

Das oxalsäure Uranoxyd löst sich in der Kälte in stärkeren Säuren, auch schon in überschüssiger Oxalsäure; wird die letztere gelbe, Lackmus schwach röthende Lösung eingedampft, so bilden sich undeutliche krystallinische Rinden eines sauren Salzes.

Kohlensaures Ammoniak löst das oxalsäure Uranoxyd leicht auf, beim anhaltenden Kochen scheidet sich reines oxalsaures Uranoxyd wieder unverändert ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Ammoniak: $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Oxalsaures Uranoxyd löst sich in reinem wie in oxalsaurem Ammoniak leicht auf, beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das genannte Doppelsalz in gelben durchsichtigen Säulen ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Kali: 1) $\text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Dieses Salz wird erhalten, indem eine heisse wässrige Lösung von neutralem oxelsauren Kali mit oxelsaurem Uranoxyd gesättigt und heiss filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in grossen citronengelben, durchsichtigen und luftbeständigen schiefen rhombischen Säulen ab. Das Salz löst sich in Wasser, die Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht; Chlorcalcium giebt damit einen Niederschlag, der Uranoxyd-Kalk und oxelsauren Kalk enthält, ein Theil der Oxelsäure bleibt aber in Lösung. Bei 100° verliert das Salz unter Verwittern alles Wasser.

2) $2(\text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 3(\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 10\text{HO}$. Wird oxelsaures Uranoxyd mit überschüssigem gelösten oxelsauren Ammoniak erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten dieses letztere Doppelsalz fast vollständig aus; es krystallisirt in kleinen gelben, zusammengehäuften Krystallen; sie lösen sich in Wasser, diese Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht. Die Krystalle verlieren etwas über 100° den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Uranoxydul: $\text{UrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Wird ein wenig frisch gefälltes Uranoxydulhydrat zu einer Lösung von Oxelsäure gebracht, so bildet sich zuerst eine grüne Lösung; bei Zusatz von mehr Hydrat entsteht dann das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird am besten Uranchlorür mit Oxelsäure gefällt, und der Niederschlag mit kockendem Wasser ausgewaschen, um Uranoxydsalz, welches sich gebildet haben könnte, zu entfernen. Das oxelsaure Uranoxydul ist ein grünweisses Pulver, es verändert sich nicht an der Luft, verliert schon im Vacuum 2 Aeq. Wasser.

Wird das Salz mit gelöster Oxelsäure gekocht, so verwandelt es sich, ohne sich zu lösen, in ein saures Salz, $2\text{UrO} \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$.

Das neutrale Salz löst sich schwierig in Salzsäure, durch Kali oder Ammoniak wird es vollständig zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak: $\text{UrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Frisch gefälltes Uranoxydulhydrat löst sich in saurem oxelsauren Ammoniak, die dunkelgrüne Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle dieses Doppelsalzes. Sie sind in Wasser löslich und werden durch Umkrystallisiren nicht zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Kali: 5 $(\text{UrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 10\text{HO}$ (?). Wird frisch gefälltes Uranoxydulhydrat mit saurem oxelsauren Kali gekocht, so löst sich nur wenig mit grüner Farbe, der grössere Theil verwandelt sich in ein graues Pulver, das etwas Kalisalz neben Uranoxydulsalz enthält, welches die angegebene Zusammensetzung hat.

Oxalsaures Vanadoxyd. Wird eine Lösung von Oxelsäure in der Wärme mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so bildet sich beim Abdampfen eine hellblaue durchscheinende, gummiartige Masse, die sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löst. —

Wird die blaue Lösung mit etwas Oxelsäure versetzt, so bilden sich beim freiwilligen Verdampfen blaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Zusammensetzung der beiden Salze ist noch nicht bekannt.

Oxalsaures Vanadoxyd-Kali. Wird eine Lösung von saurem oxelsauren Kali mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so trocknet die Lösung zu einem dunkelblauen amorphen Firniss ein.

Oxelsaure Vanadsäure. Oxelsäure reducirt namentlich im

Ueberschuss die Vanadinsäure leicht, die zuerst gelbe Lösung wird daher bald blau. Bei Gegenwart von wenig Oxalsäure geht die Reduction nicht so leicht vor sich.

Wird oxalsaures Vanadoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und mit Wasser behandelt, so bildet sich eine gelbrothe Lösung von oxalsaurer Vanadinsäure, und beim Abdampfen bleibt diese Verbindung als eine rothgelbe, extractartige, in Wasser leicht lösliche Masse zurück.

Oxalsaures Wismuthoxyd: $\text{BiO}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wird Wismuthoxyd mit einer Lösung von Oxalsäure oder von saurem oxalsauren Kali längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich vollständig in ein weißes krystallinisches Pulver von neutralem oxalsauren Wismuthoxyd.

Wird das Salz wiederholt mit Wasser ausgekocht, so wird ihm Oxalsäure entzogen und es bleibt basisches Salz, $2\text{BiO}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, als ein weißes Krystallpulver, welches sich ziemlich leicht in Salzsäure, aber wenig in verdünnter Salpetersäure löst.

Oxalsaure Yttererde: $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Yttererdesalze werden durch Oxalsäure gefällt, der weisse Niederschlag ist anfangs voluminös käseartig, wird aber bald dichter. Das Salz ist in Wasser unlöslich, es löst sich nicht in Oxalsäure oder in oxalsaurem Ammoniak, auch nicht in verdünnter Salzsäure, es löst sich aber in Salpetersäure oder in concentrirter Salzsäure.

Wegen der Unlöslichkeit der oxalsauren Yttererde ist Oxalsäure das beste Fällungsmittel für die Salze dieser Erde.

Oxalsaure Yttererde-Kali fällt nieder, wenn ein Ytterdesalz mit oxalsaurem Kali versetzt wird. Es ist ein weißes dichtes Pulver, unlöslich im Wasser.

Oxalsaures Zinkoxyd: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich bei Einwirkung von gelöster Oxalsäure auf metallisches Zink. Am besten wird ein gelöstes Zinksalz mit freier Oxalsäure oder mit oxalsaurem Alkali gefällt. Es ist ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, kaum in Wasser löslich. Ueber 100° verliert es alles Krystallwasser; beim Glühen geht Kohlensäure und Kohlenoxyd fort, und es bleibt reines Zinkoxyd zurück.

Das oxalsaure Zinkoxyd löst sich in verdünnten Säuren, in wässrigem reinem und in kohlensaurem Ammoniak, und in der Wärme auch bei Gegenwart anderer Ammoniaksalze, besonders des Salmiaks.

Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$. Eine Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniak wird mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt, und das Filtrat langsam abgedampft. Die Verbindung entsteht auch, wenn eine Lösung von Zinkchlorid in Ammoniak mit Oxalsäure gefällt wird. Die aus der Lösung erhaltenen, milchweisen, warzenförmigen Massen verwittern an der Luft, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, durch heisses Wasser werden sie zersetzt.

Oxalsaures Zinkoxyd-Kali: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Aufgelöstes neutrales oxalsaures Kali nimmt beim Kochen oxalsaures Zinkoxyd auf; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen durchsichtigen Tafeln aus; diese verwittern an der Luft, lösen sich nicht in kaltem Wasser, heisses Wasser löst das Kalisalz daraus auf und lässt oxalsaures Zinkoxyd zurück.

Zinnoxid löst sich in Oxalsäure leicht.

Oxalsaures Zinnoxidul: $\text{SnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Wässrige Oxalsäure löst Zinn unter Gasentwicklung auf; die so erhaltene saure Lösung giebt beim Abdampfen eine hornartige, in Wasser wieder lösliche Masse, vielleicht ein saures Salz.

Wird eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinnoxidul zu einer kochenden Lösung von Oxalsäure gesetzt, bis Krystalle anfangen sich abzusecheiden, so bilden sich beim Erkalten glänzende Krystallnadeln, diese sind in kaltem Wasser unlöslich, durch kochendes Wasser werden sie theilweise zersetzt. — Das oxalsaure Zinnoxidul löst sich in heißen Lösungen von salpetersaurem Ammoniak oder Salmiak. Es bildet mit den oxalsäuren Alkalien lösliche Doppelsalze, diese entstehen sowohl bei Auflösung von oxalsaurem Zinnoxidul in neutralem oxalsäuren Alkali, oder wenn Zinnoxidulhydrat mit Lösungen der sauren oxalsäuren Alkalisalze digerirt wird. Diese Doppelsalze sind in kaltem Wasser löslich, die Lösungen werden nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich, trübe, wobei sich bald ein weißer gallertartiger, bald ein schwarzer Niederschlag abscheidet.

Das oxalsaure Zinnoxidul-Ammoniak bildet große, auscheinend dem rhombischen System angehörende Krystalle; beim Erhitzen schmilzt es und detonirt dann.

Das oxalsaure Zinnoxidul-Kali, $\text{SnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, ist mit dem Ammoniakdoppelsalz isomorph.

Das oxalsaure Zinnoxidul-Natron krystallisirt, in wasserfreien Krystallen.

Oxalsaure Zirkonerde. Die gelösten Zirkonerdesalze werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Salze gefällt, es schlagen sich weiße Flocken nieder, welche nach dem Trocknen opalfarbig sind; sie sind weder in Wasser, noch in wässriger Oxalsäure, auch nicht in der Siedhitze löslich.

Fe.

Oxalsäure, Bestimmung derselben und Trennung von andern Säuren. Die Oxalsäure ist in ihrem reinen Zustande leicht zu erkennen durch ihre physikalischen Eigenschaften, und dadurch, dass sie sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt verflüchtigt, während ein anderer Theil derselben in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt, ohne dass hierbei Kohle abgeschieden wird, wenn die Oxalsäure rein war. Die meisten oxalsäuren Salze sind unlöslich in Wasser; nur die oxalsäuren Alkalien lösen sich, sind jedoch schwerlöslich, besonders die sauren Salze; neben diesen Salzen sind noch die oxalsäuren Verbindungen einiger schwächeren Basen, wie Chromoxyd, Eisenoxyd u. s. w., in Wasser löslich.

Die oxalsäuren erdigen Alkalien sind in Wasser unlöslich, namentlich das Kalksalz; der oxalsaure Kalk löst sich auch nicht in wässriger Oxalsäure, noch in Essigsäure; er löst sich in Salpetersäure oder Salzsäure aber nur in einem Ueberschuss dieser Säuren. Wegen dieser Unlöslichkeit des Kalksalzes fällt die freie Oxalsäure das Kalkwasser, wie auch Kalksalze, und selbst eine Lösung von schwefelsaurem Kalk wird durch die freie Säure noch gefällt; überschüssige Oxalsäure löst diesen Niederschlag nicht auf.

Die meisten schweren Metalloxydsalze, die Salze von Blei, Kupfer, Silber u. s. w. werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Alkalien

gefällt; die in Wasser unlöslichen oxalsauren Metalloxyde sind meistens kaum löslich in wässriger Oxalsäure, sie lösen sich in überschüssigen Mineralsäuren, und oft auch in oxalsauren Alkalien, mit letzteren lösliche Doppelsalze bildend.

Die löslichen oxalsauren Salze von Chromoxyd, Eisenoxyd und einigen anderen Basen bilden mit den oxalsauren erdigen Alkalien, und so auch mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze; bei Gegenwart von Chromoxyd, Eisenoxyd und ähnlichen Basen wird Kalk durch oxalsaures Salz nicht vollständig gefällt, sowie auch die Oxalsäure aus diesen Verbindungen durch Kalksalz nicht vollständig gefällt wird.

Umgekehrt werden auch die genannten Oxyde bei Gegenwart von Oxalsäure durch Alkalien nicht vollständig gefällt. Wird die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, so erhält man auf Zusatz von überschüssigem kohlensauren Kali eine rothe Lösung, und erst nach längerem Stehen scheidet sich ein wenig Eisenoxydhydrat ab; beim Kochen fällt wohl das Eisenoxydhydrat schneller, aber auch nicht vollständig nieder.

Bei Zusatz von kohlensaurem Natron verhält sich die Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd ähnlich wie bei kohlensaurem Kali, nur trübt sich die Flüssigkeit etwas rascher, Ammoniak fällt dagegen das Eisenoxyd auch bei Gegenwart von Oxalsäure vollständig. Ein gelöstes Chromoxydsalz verhält sich auf Zusatz von Oxalsäure gegen Alkalien ähnlich wie das Eisenoxydsalz.

Lösungen von oxalsaurem Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Uranoxyd und Vanadinsäure werden namentlich unter Einfluss des Sonnenlichts leicht reducirt, wobei sich die Oxalsäure theilweise in Kohlensäure verwandelt, während sich ein oxalsaures Oxydulsalz bildet.

Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd und Chromsäure mit freier Oxalsäure zusammengebracht, oxydiren diese in ähnlicher Weise, wie die vorigen Oxyde, es bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Manganoxydul, Bleioxyd oder Chromoxyd. Bei überschüssigem Hyperoxyd und Zusatz von hinreichend Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure verwandelt. Auf neutrale oxalsaurer Salze wirken die genannten Oxyde nicht zerlegend ein, bei Zusatz von hinreichend Säure wird jedoch die Oxalsäure wieder vollständig in Kohlensäure verwandelt.

Wird eine Lösung von Goldchlorid mit freier Oxalsäure versetzt, so scheidet sich namentlich beim Kochen der Flüssigkeit das Gold metallisch ab; ist überschüssige Oxalsäure vorhanden, so scheidet sich beim Kochen alles Gold ab; bei Ueberschuss von Goldchlorid wird alle Oxalsäure oxydirt. Oxalsaurer Salze bewirken die Reduction des Goldchlorids erst bei Zusatz von freier Säure; bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure ist die Reduction ganz unvollständig, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist; Schwefelsäure und Phosphorsäure hindern die Abscheidung und vollständige Reduction des Goldes durchaus nicht.

Wird getrocknete Oxalsäure oder ein wasserfreies oxalsaures Salz mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, so erfolgt schon in der Kälte Zerlegung, die Oxalsäure zerfällt, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase sich zu gleichem Volumen entwickeln. Nimmt man Krystallwasser enthaltende Oxalsäure oder oxalsaurer Salze, und übergießt diese mit den 4- bis 6 fachen Schwefelsäurehydrat, so erfolgt die Zerlegung erst bei mäßigem Erwär-

men; mit verdünnter Schwefelsäure erst bei stärkerem Erhitzen; die Producte sind aber immer dieselben, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Beim Glühen werden alle oxalsäuren Salze zersetzt; je nach der Stärke der Verwandtschaft der Base zu Kohlensäure und Sauerstoff bilden sich hierbei verschiedene Producte. Manche oxalsäuren Salze, wie die Alkalisalze entwickeln nur Kohlenoxyd und es bleibt reines kohlensaures Salz zurück; andere Salze geben Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure, und es bleibt dann ein Gemenge von reinem und kohlensaurem Metalloxyd zurück, wie bei oxalsäurem Kalk und bei anderen Metalloxydsalzen; oder es entwickeln sich auch Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Volumen, und es bleibt reines Metalloxyd zurück. Der Rückstand bei den erwähnten Zersetzungen ist zuweilen statt weiß, etwas grau gefärbt, beim Lösen in Wasser oder in verdünnter Säure bleibt dann eine Spur Kohle zurück; sie rührt wohl hauptsächlich von fremden der Oxalsäure beigemengten Substanzen her, zum Theil vielleicht von Reduction einer geringen Menge von Kohlenoxyd. Die oxalsäuren Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen reine Kohlensäure und hinterlassen, wenn das Glühen beim Abschluss der Luft erfolgte, reines Metall.

Hiernach ist die Oxalsäure für sich wie in ihren Salzen leicht von anderen organischen Säuren zu unterscheiden; sie zeichnet sich dadurch aus, dass auch die freie Säure die Kalksalze und selbst eine Lösung von schwefelsäurem Kalk fällt, dass dieser Niederschlag weder in freier Oxalsäure noch in Essigsäure sich löst. Ausgezeichnet ist ferner die Reduction von Goldchlorid unter Bildung von Kohlensäure; dann die Reduction von Manganhyperoxyd und das Verhalten der Säure und ihrer Salze beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure; charakteristisch ist hier die Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne Abscheidung von Kohle, also ohne dass die Masse sich schwärzt.

Zur quantitativen Bestimmung von Oxalsäure wird die Säure entweder als oxalsaurer Kalk abgeschieden, oder sie wird zu Kohlensäure oxydirt, und aus deren Gewicht die Menge der Oxalsäure berechnet.

Soll die Oxalsäure im freien Zustande oder in einem Alkalisalz bestimmt werden, so geschieht dies durch Füllen der neutralen Lösung mittelst eines löslichen Kalksalzes, Chlorcalcium oder essigsäurem Kalk. Ist die Lösung des oxalsäuren Salzes sauer, so wird sie zuerst durch Zusatz von Ammoniak genau neutralisirt; ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, da dasselbe leicht Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich dann kohlenaurer Kalk mit dem oxalsäuren niederschlagen könnte. Um die Quantität des Niederschlags zu ermitteln, ist es nicht wohl thunlich, das Gewicht desselben unmittelbar zu bestimmen; denn lufttrocken enthält der Niederschlag Wasser, es würde zu unsicher seyn, daraus die Menge des trockenen Salzes zu berechnen, es ist aber schwierig das Salz vollständig auszutrocknen; bei 100° bleibt noch Wasser zurück. Es ist daher am zweckmässigsten, den oxalsäuren Kalk zuerst zu glühen zur Zerstörung der Oxalsäure, und dann den Rückstand, ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Kalk, mit kohlensaurem Ammoniak wiederholt zu behandeln, bis er vollständig in reinen kohlensauren Kalk verwandelt wurde, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass der Rückstand vollkommen mit Kohlensäure gesättigt, aber auch stark genug erhitzt ist, so dass er kein Wasser mehr enthält. Aus dem Gewicht des kohlensauren Kalks berechnet sich dann leicht das Gewicht der Oxalsäure oder des oxalsäuren Salzes. Auch kann der oxalsäure

Kalk durch Uebergießen mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure mit 2 bis 3 Thln. Alkohol und vorsichtiges, zuletzt bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen in wasserfreien schwefelsauren Kalk verwandelt werden, aus dessen Gewicht sich dann die Menge der oxalsauren Verbindung berechnet.

Um in den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, können sie, wenn sie in Essigsäure löslich sind, in der essigsaurcn Lösung mit essigsaurom Kalk gefällt werden. Allen in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen kann die Säure durch längeres Kochen mit kohlen-saurom Kali oder Natron vollständig entzogen werden; die Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, und darauf mit essigsaurom Kalk gefällt; oder es kann die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, dann mit Ammoniak neutralisirt, und danach mit Chlorcalcium gefällt werden.

Die Bestimmung des Kalks durch Oxalsäure ist im Ganzen genauer, als umgekehrt die Bestimmung der Oxalsäure durch Kalk. Die Ursachen sind folgende. Beim Fällen der Oxalsäure mit überschüssigem Kalksalz fällt eine Verbindung nieder von oxalsaurom Kalk mit dem zugesetzten Kalksalz (z. B. mit Chlorcalcium, s. bei oxalsaurom Kalk unter »Oxalsäure Salze«); beim Auswaschen mit vielem Wasser wird freilich die Verbindung zersetzt und das dem oxalsaurom Kalk beigemengte Kalksalz gelöst, doch bleibt gern eine geringe Menge desselben bei dem oxalsaurom Kalk trotz vielen Auswaschens zurück. — Wurde der oxalsäure Kalk aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit niedergeschlagen, so bildet sich beim Auswaschen, wenn die Luft nicht sehr sorgfältig abgehalten wird, leicht kohlen-saurer Kalk, der mit dem oxalsaurom niederfällt, so dass also auch dadurch ein Ueberschuss erhalten werden kann.

Aus Auflösungen, welche Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Uranoxyd und ähnliche Metalloxyde enthalten, wird die Oxalsäure durch Kalksalze nicht vollständig gefällt, indem sich hier lösliche Doppelsalze bilden; um aus solchen Verbindungen die Oxalsäure zu fällen, muss man zuerst das Metalloxyd mittelst Ammoniak oder Kali abscheiden, und dann die Oxalsäure durch ein zugesetztes Kalksalz ansfällen, oder die Oxalsäure muss nach einer der folgenden Methoden bestimmt werden.

Die Oxalsäure wird, wie oben erwähnt, durch Kochen mit Goldchlorid zu Kohlensäure oxydirt, wobei sich metallisches Gold abscheidet. Zu dieser Bestimmungsmethode wird die Oxalsäure oder das lösliche oxalsäure Salz in einem Kolben mit gelöstem Goldchlorid, oder besser mit einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium übergossen, und die Flüssigkeit längere Zeit gekocht, worauf man sie noch einige Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, aber nicht im directen Sonnenlicht, weil dadurch auch schon ohne Oxalsäure etwas Gold reducirt werden könnte. Beim längeren Kochen ballt sich das Gold meistens zu kleinen Klumpen zusammen, die leicht aus der Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen werden können, worauf sie gegläht und gewogen werden. Das Filtrat wird gegen Staub geschützt, längere Zeit an einem warmen Ort gestellt, wobei sich kein Gold mehr abscheiden wird, wenn die Zersetzung der Oxalsäure vollständig war.

Ist das zu untersuchende oxalsäure Salz in Wasser unlöslich, so wird es in Salzsäure gelöst, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Die Lösung wird mit hinreichend Wasser verdünnt und dann wie ange-

geben mit Goldchlorid-Natrium behandelt. Bei Gegenwart von Salzsäure, besonders wenn sie im Ueberschuss vorhanden oder nicht hinreichend verdünnt ist, wird die Reduction des Goldes oft unvollständig. Statt das oxalsaurer Salz in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, ist es oft besser, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Oxalsäure daraus frei zu machen und dann die Flüssigkeit mit dem Goldsalz zu behandeln. Da 1 Aeq. Goldchlorid (Au_2Cl_3) und 3 At. Oxalsäure ($3 \text{C}_2\text{O}_3$) bei der Zersetzung 6 At. Kohlensäure (6CO_2) und 2 At. Gold (2Au) geben, so entspricht also 1 Aeq. Oxalsäure (C_2O_3) = $\frac{2}{3}$ At. Au, oder 1 Gewichtstheil Gold entspricht 0,54915 Gewichtstheilen wasserfreier Oxalsäure, oder 0,68643 Oxalsäurehydrat oder 0,96101 krystallisirter Oxalsäure.

Da die Oxalsäure, gleichgültig ob frei oder an irgend eine Base gebunden, beim Behandeln mit überschüssigem Manganhyperoxyd in Berührung mit nicht zu verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure, vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird, so lässt sich hierauf ein weiteres Verfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung gründen. Es ist dies ganz dasselbe Verfahren, welches zur Untersuchung des Braunsteins von Thomson zuerst vorgeschlagen und von Will und Fresenius verbessert wurde (s. unter »Braunstein« im Suppl.); nur ist der Braunstein im Ueberschuss anzuwenden, und die Oxalsäure wird, wenn sie frei ist, zuerst mit Ammoniak genau neutralisirt; oxalsaurer Salze werden unmittelbar zu dem Braunstein gebracht. Dass der Braunstein keine kohlen sauren Salze enthalten darf, ist selbstverständlich.

2 Aeq. Kohlensäure entsprechen hier 1 Aeq. Oxalsäure.

Endlich kann die Oxalsäure auch durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach Art der organischen Elementaranalyse bestimmt werden. Wird ein oxalsaurer Salz mit einer gewogenen Menge von geschmolzenem Boraxglas zusammengeschmolzen, so geht die Oxalsäure vollständig fort; da aber die meisten oxalsaurer Salze auch Krystallwasser enthalten, welches oft erst weit über 100° fortgeht, so ist der Gewichtsverlust Säure + Wasser.

Die Oxalsäure ist zuweilen in Salzgemengen neben Kohlensäure und Phosphorsäure zu bestimmen.

Um bei Gegenwart von kohlen sauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, muss die erstere durch verdünnte Säuren zuvor ausgetrieben werden.

Sind oxalsaurer und phosphorsaurer Salze mit einander gemengt, so kann die Lösung derselben in Wasser oder in verdünnten Säuren mit Manganhyperoxyd oder mit Goldchlorid-Natrium behandelt werden unter den Vorsichtsmaafsregeln, welche oben angegeben sind. Soll die Phosphorsäure auch quantitativ bestimmt werden, so ist es vorthelhaft, das Verfahren mit Goldchlorid-Natrium anzuwenden; aus der rückständigen Lösung, welche keine Oxalsäure mehr enthält, wird dann das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt, und aus der sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt. Fe.

Oxalsalpetersäure s. unter Oxalsäure; Zersetzung durch Salpetersäure.

Oxaluranilid s. Anilide Suppl.

Oxalursäure. Ein Zersetzungsproduct der Harnsäure, 1838 von Liebig und Wöhler entdeckt.

Die Zusammensetzung der Oxalursäure ist $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$.

Die Säure enthält die Elemente von Harnstoff ($\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_4$) und 2 Aeq. Oxalsäurehydrat $2(\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$ minus 2 Aeq. Wasser; oder sie lässt sich betrachten als eine Oxaminsäure ($\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$), welche statt aus saurem oxalsaurem Ammoniak, aus saurem oxalsaurem Harnstoff entstanden ist, und daher statt NH_2 den Körper $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3$ enthält, also eine harnstoffgepaarte Oxaminsäure: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + (\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2$. Man könnte diese Säure, in welcher Harnstoff die Rolle des Ammoniaks übernimmt, als Uridsäure (von *Urea*, Harnstoff) bezeichnen, dann wäre diese Verbindung die Oxaluridsäure, entsprechend der Oxaminsäure.

Wird Harnsäure in sehr verdünnter warmer Salpetersäure gelöst, und sogleich nach der Abkühlung mit Ammoniak neutralisirt und wieder abgedampft, so krystallisirt beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung unreines oxalursaures Ammoniak in concentrisch gruppirten gelben Nadeln; durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle wird das Salz farblos erhalten. Am leichtesten lässt sich oxalursaures Salz aus der Parabansäure ($2\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{N}_2\text{O}_4$) erhalten; wird diese in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich die Parabansäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oxalursäure, und beim Erkalten erstarrt die nicht zu verdünnte Lösung zu einem Krystallbrei von oxalursauerm Ammoniak. Auch bei gewöhnlicher Temperatur schon geht das gelöste parabansaure Ammoniak, aber nur allmählig in oxalursaures Salz über. Wird kohlen-saurer Kalk mit gelöster Parabansäure erhitzt, so bildet sich ebenfalls oxalursaures Salz.

Die Oxalursäure entsteht noch aus mehreren anderen Oxydationsproducten der Harnsäure, so wenn man eine Lösung von Murexan der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt, bis die anfangs purpurrothe Lösung entfärbt ist; oder wenn man Alloxantin in Berührung mit Ammoniak der Luft aussetzt.

Zur Darstellung der reinen freien Oxalursäure wird reines oxalursaures Ammoniak in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure versetzt und schnell erkaltet; sie scheidet sich als meistens lockeres Krystallpulver ab, welches durch Abwaschen mit Wasser gereinigt wird.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Mit Wasser längere Zeit gekocht, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff.

Die Oxalursäure neutralisirt die Basen vollständig, das Kalksalz der Säure ist in vielem Wasser löslich, auch das oxalursäure Silberoxyd löst sich in kochendem Wasser, ohne dabei verändert zu werden.

Oxalursaures Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$. Dieses Salz wird direct aus der Parabansäure durch Kochen mit Ammoniak und Wasser erhalten, oder durch Sättigen der Oxalursäure mit Ammoniak; es krystallisirt in weißse seidenglänzenden Nadeln; bei 120° verliert es nicht an Gewicht. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leichter als die freie Säure; in heißem Wasser löst das Salz sich leicht.

Oxalursaurer Kalk. Aus einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium scheidet sich auf Zusatz von oxalursauerm Ammoniak neutraler oxalursaurer Kalk nach einiger Zeit in glänzenden durchsichtigen Krystallen ab, welche sich in Wasser schwierig lösen.

Werden verdünnte Lösungen von oxalursauerm Ammoniak und Chlor-

calcium mit überschüssigem Ammoniak gemengt, oder wird freie Oxalursäure mit Kalkwasser übersättigt, so bildet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag von basisch oxalursauem Kalk, welcher sich schwierig, aber doch vollständig in Wasser, leicht jedoch in Essigsäure oder anderen Säuren löst.

Oxalursäures Silberoxyd: $\text{Ag O} \cdot \text{C}_8 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{O}_7$. Die löslichen neutralen oxalursauen Salze fallen neutrales salpetersaures Silberoxyd in dicken weißen Flocken; der Niederschlag löst sich in heissem Wasser ohne Veränderung, und beim Erkalten bilden sich lange feine, seidenglänzende Nadeln von oxalursauem Silberoxyd; diese enthalten kein Krystallwasser; beim Erhitzen hinterlassen sie, ohne zu verpuffen, reines metallisches Silber.

Fe.

Oxalvinomethylid s. Oxalsäure Salze: Oxalsäures Methyloxyd-Aethyloxyd.

Oxalweinsäure syn. mit Aetheroxalsäure, s. saures oxalsäures Aethyloxyd.

Oxalyl. Wenn man den Körper $\text{C}_2 \text{O}_2$ als Radical der Oxalsäure, sowie in manchen Zersetzungsproducten von Alkohol, Aether, Essigsäure durch Chlor vorhanden annehmen will, so kann man dieses Radical, nach Berzelius, als Oxalyl bezeichnen. Berzelius hielt es aber überhaupt nicht für wahrscheinlich, dass Radicale Sauerstoff enthalten.

Fe.

Oxamelanil syn. mit Melanoximid s. Anilin Suppl.

Oxamethan oder Aetheroxamid (Bd. I, S. 123) i. e. Oxaminsaures Aethyloxyd s. bei: Oxaminsäure Salze.

Oxamethylan syn. mit Oxaminsauem Methyloxyd s. den Art. unter Oxaminsäure Salze.

Oxamid. Oxalamid. Das Amid des neutralen oxalsauen Ammoniaks, 1830 von Dumas als Zerlegungsproduct dieses Salzes beim Erhitzen entdeckt; 1834 fand Liebig, dass das Product, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther entsteht und welches schon 1817 Bauhof bemerkt und für eine Verbindung von Oxaläther mit Ammoniak gehalten hatte, auch Oxamid sey.

Das Oxamid ist $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \text{O}_3$, d. i. oxalsäures Ammoniak minus 2 Aeq. Wasser, $\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 - 2 \text{H}_2 \text{O}$; es lässt sich auch als ein Cyanhydrat $\text{C}_2 \text{N} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ ansehen, für welche Zusammensetzung manche der Erscheinungen, welche die Zersetzung des Oxamids zeigt, sprechen; nach dieser Zusammensetzung würde es dann entstehen, indem das oxalsäure Ammoniak sich beim Erhitzen zerlegt in Cyan und Wasser:



In *statu nascenti* sollten dann 2 Aeq. Wasser mit Cyan sich zu Oxamid vereinigen (Vöckel). Analog müsste man dann alle Amide als die Wasserverbindung der Nitrile betrachten, Benzamid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_2 = \text{C}_{14} \text{H}_5 \text{N} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ (Benzonitril) + 2 H₂O.

Das Oxamid bildet sich beim Erhitzen von oxalsauem Ammoniak, sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf oxalsäures Aethyl- oder

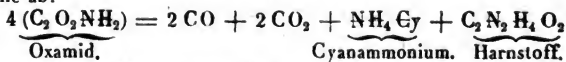
Methyloxyd; es entsteht auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanalkalium neben Nitroprussidkalium (Playfair).

Zur Darstellung von Oxamid ist es am vortheilhaftesten, wässeriges Ammoniak mit reinem oder mit in Weingeist gelöstem Oxaläther zu mischen und längere Zeit in Berührung zu lassen, so lange sich noch Oxamid abscheidet. Oder man destillirt 1 Thl. Sauerkleesalz mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure und schüttelt das rohe Destillat mit starkem wässerigen Ammoniak; das sich abscheidende unreine Oxamid muss erst mit Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen werden.

Um aus oxalsaurem Ammoniak Oxamid darzustellen, wird das Salz in einer Retorte bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, im Retortenhals sammelt sich Oxamid und kohlensaures Ammoniak und es bildet sich Wasser, ausserdem entstehen unzweifelhaft als secundäre Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Cyan; man erhält hier nur wenig (4 bis 5 Proc.) Oxamid, weil die Temperatur, bei welcher es sich bildet, und diejenige, bei welcher es sich zersetzt, sehr nahe bei einander liegen. Vortheilhafter ist es, oxalsaures Ammoniak mit schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak gemengt zu destilliren; das Destillat enthält neben Oxamid auch kohlensaures Ammoniak, doch erhält man eine grössere Ausbeute ($\frac{1}{10}$ vom oxalsaurem Ammoniak).

Das Oxamid ist nach dem Auswaschen mit Wasser ein weisses, lockeres oder krystallinisches Pulver, es ist geruchlos und geschmacklos und reagirt neutral, es löst sich nur in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt es in undentlich krystallinischen Blättchen; etwas leichter als in Wasser löst es sich in Alkohol oder Aether. Bei nicht zu hoher Temperatur in weiten offenen Röhren erhitzt, sublimirt es als ein weisses krystallinisches Pulver. Wird Oxamid mit Wasser gekocht und hierbei nach und nach Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so lange es noch entfärbt wird, so bildet sich eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Oxamid, $\text{HgO} + 2(\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_2)$ als ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver (Desaignes)¹⁾. Die wässrige Lösung des Oxamids fällt nicht die Kalksae.

Zersetzungen des Oxamids: 1) Durch Wärme. Wird das Oxamid in eine Retorte erhitzt, so schmilzt es unvollständig und zersetzt sich theilweise, wobei sich unter anderen Producten Cyan, Cyansäure und Ammoniak bilden. Wird das Oxamid luftdicht in ein Metallrohr eingeschlossen, und darin auf 310° erhitzt, so zersetzt es sich in Cyan, Kohlenoxyd und kohlensaures Ammoniak. Ein Gemenge von Oxamid und Sand in einer Röhre auf 300° erhitzt, giebt dieselben Producte. Wird der Dampf von Oxamid durch eine 2 Fufs lange glühende Glasröhre geleitet, so zerfällt es in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Cyanammonium und Harnstoff, welches letztere Product als ein öliges Destillat erscheint, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Hierbei scheidet sich keine Kohle ab:



2) Durch Salpetersäure. Wird 1 Thl. Oxamid mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht gekocht, so zerfällt es, und ent-

¹⁾ Annal. de Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 233.

wickelt sich ein Gasgemenge, welches zu $\frac{1}{4}$ aus Stickstoff, $\frac{1}{4}$ aus Stickoxydul und zu $\frac{1}{2}$ aus Kohlensäure besteht. — Ganz concentrirte Salpetersäure zerlegt das Oxamid beim Kochen in Kohlensäure und Ammoniak.

3) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze auf Oxamid ein, es bildet sich dann schwefelsaures Ammoniak, während Kohlensäure und Kohlenoxyd sich zu gleichen Maassen gasförmig entwickeln.

4) Durch Chlor. Wird Chlorwasser längere Zeit mit Oxamid in Berührung gelassen, so verschwindet letzteres vollständig, es bildet sich Salzsäure und Oxalsäure, vielleicht auch Chlorstickstoff, der sich aber weiter zersetzt, ohne dass Salmiak entsteht.

5) Durch verdünnte Säuren. Beim Kochen von Oxamid mit verdünnten wässerigen Säuren entsteht aus dem Oxamid, unter Aufnahme von Wasser, Oxalsäure und ein Ammoniaksalz.

6) Durch Kalium. Wird Kalium mit Oxamid gelinde erwärmt, so bildet sich unter Feuererscheinung Cyankalium.

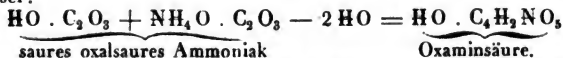
7) Durch Alkalien. Wässerige Alkalien zersetzen schon bei gelinder Wärme, schneller beim Kochen das Oxamid, es entwickelt sich Ammoniak, indem zugleich oxalsaures Alkali sich bildet.

Selbst wässriges Ammoniak löst schon bei mittlerer Temperatur allmählig das Oxamid auf unter Bildung von oxalsaurem Ammoniak. Wird daher zu einer heißen Lösung von Oxamid in Wasser, die für sich das salpetersaure oder essigsäure Bleioxyd nicht fällt, etwas Ammoniak gesetzt, so schlägt sich jetzt auf Zusatz von Bleisalz basisches oxalsaures Bleioxyd nieder.

8) Durch Wasser. Das Oxamid wird durch längere Berührung mit kaltem Wasser und selbst beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt; wird Oxamid aber mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 224° erhitzt, so bildet sich unter Aufnahme von Wasser oxalsaures Ammoniak.

Fe.

Oxaminsäure. Oxalsaures Oxamid. Oxamidoxalsäure. Zersetzungsproduct des sauren oxalsauren Ammoniaks, 1842 von Balard entdeckt. Die Oxaminsäure ist $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_5$; sie enthält die Elemente des sauren oxalsauren Ammoniaks minus 2 Aeq. Wasser:



Die Säure lässt sich auch als eine gepaarte Säure des Oxamids, als Oxamid-Oxalsäure ansehen, und dann ist ihre rationelle Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; $(\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2)$ oder $\text{HO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{N} \\ \text{C}_2\text{O}_3. \end{array} \right.$

Die Oxaminsäure bildet sich bei der trockenen Destillation von saurem oxalsauren Ammoniak und bei Einwirkung von Ammoniak auf überschüssigen Oxaläther.

Um Oxaminsäure darzustellen, wird getrocknetes saures oxalsaures Ammoniak in einer tubulirten Retorte oder in einem anderen passenden Gefäß im Oelbade bis auf 220° bis 230° erhitzt, wobei man es im Anfang von Zeit zu Zeit umrührt, bis die ganze Masse geschmolzen ist. Sie wird dann bei der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie anfängt sich gelb zu färben und das Aufblähen aufhört. Da die Oxaminsäure sich

auch leicht weiter zerlegt, so zerfällt das saure Ammoniaksalz nicht einfach in die neue Säure und Wasser, sondern es bilden sich zugleich noch andere Zersetzungsproducte; Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Ameisensäure entwickeln sich im Anfang, und wenn deren Bildung aufhört, wenn das Aufblähen nachlässt und sich ammoniakalische Producte, kohlen-saures Ammoniak und Cyanammonium bilden, muss mit dem Erhitzen aufgehört werden. Der Rückstand enthält jetzt am meisten Oxaminsäure, außerdem oxalsaures Ammoniak und einen gelben Körper.

Der Rückstand der Destillation wird in der hinreichenden Menge kalten Wassers gelöst, dabei bleibt der gelbe Körper zurück; beim Verdampfen des Filtrats im luftleeren Raume über Schwefelsäure setzt sich die Oxaminsäure pulverförmig ab. Um aus der Mutterlauge, welche Oxaminsäure und Oxalsäure enthält, die erstere abzuscheiden, wird die Lösung mit Ammoniak gesättigt, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser abgewaschen, darauf in kochendem Wasser gelöst, wobei sich der oxaminsaure Baryt löst; ist die Lösung gelb, so wird sie durch Kohle entfärbt; beim Erkalten krystallisirt dann farbloser oxaminsaurer Baryt, der in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt wird, um die reine Oxaminsäure zu erhalten.

Um die rohe Oxaminsäure, wie sie in dem Destillationsrückstand enthalten ist, zu reinigen, kann sie auch mit Zusatz von Ammoniak gelöst werden; die Lösung mit Blutkohle entfärbt, lässt auf Zusatz von Schwefelsäure die Oxaminsäure pulverig fallen.

Die Oxaminsäure ist ein weisses, zuweilen krystallinisches, sauer schmeckendes Pulver, sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, indem sich wieder saures oxalsaures Ammoniak bildet. In Alkohol ist sie löslich, beim Verdunsten bleibt die Säure als grobkörniges Pulver zurück. Sie ist nicht flüchtig, und verwandelt sich über 230° in kohlen-saures Ammoniak und Cyanammonium, indem ein rother oder rothgelber, bitter schmeckender, in Wasser unlöslicher Körper zurückbleibt.

Beim Kochen oder beim Verdunsten der wässerigen Lösung in der Hitze nimmt die Oxaminsäure Wasser auf; noch leichter bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren.

Fe.

Oxaminsaure Salze. Die oxaminsauren Salze sind wenig bekannt; sie sind zum Theil schwer löslich in Wasser, ihre wässrige Lösung wird beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den oxalsauren Salzen durch die Löslichkeit des Kalk- und Barytsalzes, die löslichen oxaminsauren Alkalien fallen daher nur die concentrirten, nicht die verdünnten Lösungen der Kalk- und Barytsalze.

Oxaminsaures Aethyloxyd. Oxamethan von Dumas. Aetheroxamid von Mitscherlich. Oxaminäther. Oxamid-Oxalsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_2O_3$; $NH_2C_2O_2$. Diese von Dumas entdeckte Verbindung ist zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäureaether erhalten; durch Einwirkung von Oxaminsäure auf Alkohol ist sie noch nicht dargestellt. Das Oxamethan lässt sich auch ansehen als eine Verbindung von oxalsaurem Aethyloxyd mit Oxamid (die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung s. Bd. I, S. 123).

Chloroxamethan s. Oxalsaures Aethyloxyd, Zersetzung durch Chlor und Ammoniak.

Oxaminsaures Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3; \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Das Salz wird erhalten, indem das Barytsalz mit der Lösung einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak gekocht wird; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln.

Oxaminsaures Amyloxyd. Oxamylan. Oxamid-Oxalsaurer Amyläther. Amylätheroxamid: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3; \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Dieser Aether ist 1844 von Balard entdeckt; er wird erhalten, wenn oxalsaures Amyloxyd für sich oder in weingeistiger Lösung mit Ammoniakgas behandelt wird; er scheidet sich in unregelmäßigen Krystallkrusten ab. Das Oxamylan ist löslich in Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung wieder heraus; in Wasser ist es nicht löslich, wird aber durch Kochen damit zersetzt und zerfällt in Fuselöl und Oxaminsäure; in derselben Weise wirken wässrige Alkalien zerlegend darauf ein.

Oxaminsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3; \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Salz entsteht beim Fällen einer Lösung des oxaminsauren Ammoniaks mit einem Barytsalz, aber nur aus concentrirten Lösungen. Der aus solchen Lösungen erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz verliert erst bei 150° alles Krystallwasser.

Oxaminsaurer Kalk. Das Kalksalz verhält sich ganz ähnlich wie das Barytsalz, es wird nur aus concentrirter Lösung gefällt, lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und kann dadurch von beigemengtem oxalsauren Salz getrennt werden.

Oxaminsaures Methyloxyd. Oxamethylan. Oxalformamester (Gmelin). Oxamid-Oxalsaures Methyloxyd: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3; \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Diese Verbindung ist von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Sie entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Methyloxyd in der Wärme; dieses wird in einem Strom von Ammoniakgas bis zum Schmelzen erwärmt, so lange es noch Ammoniak absorbirt. Danach wird die Masse in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, beim Erkalten krystallisirt das Oxamethylan in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen; die Verbindung ist, nach de la Provostaye, isomorph mit dem oxaminsauren Aethyloxyd. Sie löst sich leicht und ohne Zersetzung in Alkohol; beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt; wird die Flüssigkeit beim Kochen durch erneuten Zusatz von Ammoniak neutral erhalten, so krystallisirt beim Erkalten oxaminsaures Ammoniak. Hiernach ist die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung nicht zweifelhaft, früher sah man sie, wie die analogen Verbindungen des Aethyls und Amyls, für Verbindungen an von oxalsaurom Methyloxyd mit Oxamid.

Oxaminsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3; \text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Das Silberoxydsalz fällt nieder beim Vermischen von gelöstem oxaminsauren Ammoniak oder Baryt mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd; es bildet zuerst ein durchsichtiges gallertartiges Magma, welches bald undurchsichtig wird; es löst sich beim Erhitzen in der Mutterlauge und krystallisirt beim Erkalten in weissen seideglänzenden Nadeln. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, wie beim Erwärmen auf 150° , wobei kein Wasser gebildet wird.

Fe.

Oxamylan syn. mit Oxaminsaurem Amyloxyd, s. Oxaminsaure Salze.

Oxanilamid	}	s. Anilide Suppl.
Oxanilid		
Oxanilid-Oxamid		

Oxanilinsäure s. Anilidsäuren Suppl.

Oxatyl nennt Löwig das von ihm angenommene Radical der Oxalsäure, C_2 ; Oxatylsäure C_2, O_3 ist die Oxalsäure. Fe.

Oximid syn. mit Cyanmelid (s. d. Art. Bd. II, S. 382), so genannt, weil man darin das Radical der Oxalsäure ($C_2 O_3$) annehmen kann als verbunden mit Imid (NH). Fe.

Oxurinsäure oder weisse Purpursäure nennt Vauquelin ein Product, welches er durch Behandeln von Harnsäure mit Salpetersäure erhielt, indem die saure Lösung mit Kalkmilch versetzt ward; diese Säure ist jedenfalls ein unreines Product, zum Theil Alloxan und Alloxansäure (L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie, 1829 II. 2, S. 856). Fe.

Oxyacanthin ¹⁾. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist, findet sich, nach Polex, nebst Berberin in der Berberitzenwurzel. Man erhält ihn daraus auf folgende Art: Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Man trennt die rückständige Flüssigkeit von einem Weichharz, welches sich ausgeschieden, durch ein feuchtes wollenes Tuch und dampft ab, bis sich beim Erkalten Berberinkrystalle zeigen. Wenn bei wiederholtem Abdampfen aus der Mutterlauge kein Berberin mehr gewonnen wird, so verdünnt man dieselbe mit der vierfachen Menge Wasser und fällt mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nur schwach gelblich abläuft, und darauf in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die Lösung entfärbt man mit Thierkohle, filtrirt und fällt abermals mit kohlensaurem Natron. Der mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in kaltem Alkohol aufgelöst. Die filtrirte Lösung dampft man entweder zur Trockne ab, oder man schlägt daraus das Oxyacanthin mit Wasser nieder.

Das Oxyacanthin ist im reinsten Zustande ein weisses, gewöhnlich ein gelbliches Pulver. Krystallisirt erhält man es durch freiwilliges Verdunsten einer alkoholischen Lösung desselben, die mit soviel Wasser verdünnt ist, dass sie noch klar bleibt. Das Oxyacanthin schmeckt bitter, zugleich beissend, an der Luft und im Lichte bräunt es sich. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt erst Wasser, dann brenzliche Dämpfe und Ammoniak, und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennliche voluminöse Kohle. An der Lichtflamme entzündet es sich, schmilzt wie Oel und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heisses Wasser nimmt mehr davon auf, besonders wenn es frisch gefällt ist. Von schwachem und starkem Alkohol, von Aether, fetten und ätherischen Oelen wird das Oxyacanthin aufgelöst. Die Auflösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Archiv der Pharm. VI, S. 265.

säure und Salzsäure giebt das Oxyacanthin büschelförmig krystallisirte Salze. Das salpetersaure Salz bildet warzenförmige Anhäufungen. Die Salze mit vegetabilischen Säuren sind schwieriger krystallisirbar, alle schmecken bitter. Die neutrale Lösung des essigsauren Salzes wird von Gallustinctur, salpetersaurem Silber, Sublimat, Brechweinstein und Zinnchlorür weifs, von Jod braunroth, von Goldchlorid und Pikrinsalpetersäure gelblich gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorid, neutrales und basisch essigsaures Blei, Kupfersalze und Leimlösung sind ohne Wirkung, schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine gelbe Färbung ohne Niederschlag. Von concentrirten Mineralsäuren scheint das Oxyacanthin zersetzt zu werden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Lösung, Salpetersäure macht es harzig und löst es darauf mit orangegelber Färbung auf, die beim Erhitzen in Purpurroth übergeht. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und ein dem Berberin ähnlicher Körper, welcher sich auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken abscheidet.

Wittstein hat das Oxyacanthin auch in der Rinde einer amerikanischen Berberitze gefunden. Wp.

Oxychlorcarbonäther i. e. Chlorkohlensäureäther.

Oxychloride oder basische Chlormetalle heissen die Verbindungen von Chloriden mit den basischen Oxyden derselben Metalle. Sie können auf verschiedene Art gebildet werden: durch theilweise Zersetzung eines Metallchlorids mittelst eines Alkalis, z. B. bei der Fällung von Quecksilberchlorid mit einer unzureichenden Menge Kalkwasser, bei der Einwirkung von Wasser auf Metallchloride (Fällung von Chlorantimon mit Wasser), durch theilweise Zersetzung von Chloriden durch Sauerstoff und umgekehrt von Oxyden durch Chlor bei höherer Temperatur. Vergl. den Art. Acichloride, Supplement S. 24. Wp.

Oxychlorinsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxychlorkohlensäure s. Chlorkohlensäure.

Oxychlornaphtalise }
Oxychlornaphtalose } s. Naphtalin.

Oxychlorsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxyd, Oxydul s. Oxyde.

Oxydation nennt man den Process der chemischen Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff. Ein mit Sauerstoff verbundener Körper heisst oxydirt, und die verschiedenen Grade der Oxydation eines und desselben Körpers heissen Oxydationsstufen, wovon jede einzelne dann noch ihre besondere Benennung erhält. (Vergl. d. Art. Oxyde.) In Bezug auf das veränderte kalkartige Ansehen, welches viele Metalle durch die Oxydation erhalten, nannte man dieselbe früher Verkalkung (*Calcinatio*). Ist die Oxydation mit Feuererscheinung, d. h. mit Licht und Wärmeentwicklung verbunden und zeigt sich bei Bildung gasförmiger Oxydationsproducte eine Flamme, so nennt man den Process Verbrennung (*Combustio*). Geht endlich die Oxydation mit einer gewissen Energie und mit einem mehr oder minder starken Geräusche vor sich, so heisst sie Verpuffung (*Detonatio*).

Man hat im Allgemeinen zwei Wege, um die Oxydation der Körper zu bewerkstelligen, entweder nämlich bringt man sie mit freiem Sauerstoffgas in Berührung, welches rein oder, wie in der atmosphärischen Luft, mit anderen Gasen gemengt ist, oder man sucht den an andere Körper gebundenen Sauerstoff auf die zu oxydirenden überzutragen. Das Besondere des Processes in Bezug auf die Wahl des einen oder anderen Weges und der dabei auftretenden Erscheinungen gehört zur Geschichte jedes einzelnen Körpers und kann hier nicht näher erörtert werden.

Zu den am häufigsten angewandten Oxydationsmitteln, die durch ihren gebundenen Sauerstoff wirken, gehört das Wasser, gewisse Metalloxyde, als Kupferoxyd, Bleioxyd, mehrere Sauerstoffsäuren, darunter vorzugsweise die Salpetersäure und verschiedene Salze, als salpetersaures Kali, salpetersaures Natron, chloresäures Kali, chromsaures Bleioxyd, unterchlorigsaurer Kalk. Auch Chlor wird öfters zu Oxydationen benutzt. Es wirkt indirect, insofern es nämlich eine Sauerstoffverbindung zersetzt, deren Sauerstoff dann sich mit dem zu oxydirenden Körper vereinigt.

Die Imponderabilien: Wärme, Elektricität und Licht üben, wie auf viele chemische Processe, so auch auf die Oxydation einen bedeutenden Einfluss, namentlich die Wärme, insofern nämlich ohne Erhöhung der Temperatur eine Oxydation häufig entweder gar nicht eintritt, oder doch nur langsam fortschreitet. Die Wirksamkeit der Elektricität offenbart sich besonders durch Beschleunigung des Processes, wenn Körper von entgegengesetztem elektrischen Werthe einander berühren. Das Licht äußert seinen Einfluss in selteneren Fällen. Für die Oxydation der Körper ist ferner ihr Aggregatzustand von Wichtigkeit. Starre Körper oxydiren sich um so rascher, je feiner sie zertheilt sind, gasförmige, wenn sie durch Druck comprimirt werden: Wp.

Oxyde heißen in der weitesten Bedeutung des Wortes alle Verbindungen des Sauerstoffs, gleich viel ob sie sauer, basisch oder indifferent sind, und ohne Berücksichtigung der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs. Schwefelsäure, Bleiglätte, Braunstein und Wasser gehören demnach sämmtlich zu den Oxyden.

Die sauren Oxyde nennt man im Besondern Säuren. Sie werden größtentheils durch Verbindung des Sauerstoffs mit den nichtmetallischen Körpern gebildet, wiewohl auch die höchsten Oxydationsstufen einiger Metalle zu den Säuren gezählt werden müssen. (Vergl. den Art. Säuren.)

Die nicht sauren Oxyde, welche durch Verbindung von Sauerstoff mit den Metallen entstehen, zerfallen in zwei Classen, nämlich in basische und indifferente Oxyde.

Viele Metalle haben mehr als ein basisches Oxyd. In diesem Falle pflegt die höhere Oxydationsstufe speciell Oxyd, die niedrigere Oxydul genannt zu werden (s. Nomenclatur), ohne dass jedoch damit eine gleiche atomistische Zusammensetzung der gleichnamigen Oxydationsstufen der verschiedenen Metalle angedeutet wird. Während nämlich Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd u. a. durch die allgemeine Formel RO ausgedrückt werden, schreibt man Eisenoxyd, Aluminiumoxyd u. a. R_2O_3 . Wenn ferner die Formel für Eisen- und Manganoxydul =

FeO und MnO ist, ist sie für Quecksilber- und Kupferoxydul = Hg_2O und Cu_2O u. s. w.

Für gewisse basische Oxyde kommen ferner die Benennungen Sesquioxyd und Sesquioxydul vor. Mit jenem bezeichnet man im Allgemeinen eine Oxydationsstufe, welche auf 1 At. Radical $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, d. h. die Hälfte mehr als das entsprechende Oxydul desselben Metalls oder auf 2 At. Radical 3 At. Sauerstoff enthält; z. B. das Eisenoxyd, dessen Formel = Fe_2O_3 , während die des Oxyduls = FeO . Bei einigen Metallen jedoch, die mehr als zwei salzfähige Basen haben, bedient sich Berzelius des Namens Sesquioxyd auch für eine Oxydationsstufe, welche halbmal mehr Sauerstoff als das Oxyd enthält, z. B. Iridiumoxyd = IrO_2 , Iridiumsesquioxyd = IrO_3 . In demselben Sinne hat man den Ausdruck Sesquioxydul zu verstehen, nämlich Iridiumoxydul = IrO , Iridiumsesquioxydul = Ir_2O_3 .

Die indifferenten Metalloxyde zerfallen wiederum in zwei Classen, nämlich in Suboxyde und Super- oder Hyperoxyde.

Jene bilden immer die niedrigste Oxydationsstufe eines Metalls. Ihr Charakter besteht darin, dass sie, um Basen zu seyn, nicht hinreichend Sauerstoff enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren nehmen sie daher entweder noch Sauerstoff auf, oder sie erleiden eine Zersetzung in der Art, dass sich der Sauerstoff des einen Theils auf den anderen überträgt, und Metall frei wird.

Die Superoxyde hingegen enthalten, um Basen zu seyn, zu viel Sauerstoff, und entwickeln daher bei Einwirkung von Säuren einen Theil desselben. Hinsichtlich der absoluten Zahl der Sauerstoffäquivalente gilt für die Suboxyde und Superoxyde dasselbe, was von den Oxyden und Oxydulen gesagt ist.

Diejenigen Oxydationsstufen der Metalle, welche mit ihrem Sauerstoffgehalt über die Superoxyde hinausgehen, gehören zu den Säuren.

Es kommt nicht selten vor, dass sich zwei Oxydationsstufen desselben Metalls mit einander verbinden, z. B. Eisenoxyd mit Eisenoxydul, Bleisuperoxyd mit Bleioxyd (Mennige). Solche Verbindungen, welche theils künstlich dargestellt werden, theils fertig in der Natur vorkommen, könnte man salzartige Oxyde nennen, da in denselben das eine Oxyd die Säure, das andere die Basis repräsentirt, und darnach würde sich denn auch die Schreibart der Formel für solche Verbindungen richten; für die erwähnte Eisenverbindung würde also nicht Fe_3O_4 , sondern $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ die rationelle Formel seyn.

Ferner haben einige Metalloxyde insofern einen unbestimmten Charakter, als sie zuweilen die Rollen der Basen, zuweilen die der Säuren spielen, je nachdem sie mit starken Säuren oder Basen in Wechselwirkung gebracht werden. Hierher gehört u. a. das Zinnoxid und die Thonerde oder das Aluminiumoxyd. Solche Oxyde heißen daher unbestimmte Oxyde.

Hinsichtlich der Zahl der Oxydationsstufen zeigt sich eine große Verschiedenheit bei den einzelnen Metallen. Bei einigen kommen nämlich alle, oder doch die meisten Grade der Oxydation vor, welche in aufsteigender Linie Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Superoxyd und Säure genannt werden, nebst den Zwischenstufen Sesquioxydul und Sesquioxyd, von anderen dagegen sind nur wenige Verbindungsstufen mit Sauerstoff bekannt. Es kann dies hier nicht näher erörtert werden, indem es zur Beschreibung jedes einzelnen Metalls gehört.

Es ist schon oben erwähnt, dass aus der Verbindung der Nichtmetalle mit Sauerstoff hauptsächlich Säuren entstehen. Indess bilden einige Metalloide mit Sauerstoff auch indifferente Oxyde. Im Fall deren nur eines vorhanden ist, nennt man es einfach Oxyd, z. B. Kohlenoxyd, Phosphoroxyd; sind aber mehrere da, so heisst dasjenige mit dem Mehrgehalt an Sauerstoff Oxyd, die niedrigere Stufe aber Oxydul, z. B. Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul. Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen, wovon die niedrigere, das Wasser, wie die oben erwähnten unbestimmten Oxyde je nach den Umständen bald Basis, bald Säure ist. Die höhere heisst Wasserstoffsuperoxyd, da sie immer zu Wasser reducirt wird, wenn sie mit solchen Körpern in Wechselwirkung tritt, die das letztere zur Ausübung der einen oder anderen Function, als Säure oder als Basis, veranlassen.

Wp.

Oxydoid, von Oxyd und $\epsilon\lambda\theta\omega$, gleich seyn, ist eine wenig gebräuchliche Benennung des Wassers.

Wp.

Oxygen i. e. Sauerstoff.

Oxygenoide nennt Duflos unter den Metalloiden diejenigen, welche mit dem Sauerstoff in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit haben, nämlich Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel und Selen. Den übrigen Nichtmetallen lässt er den Namen Metalloide.

Wp.

Oxyjodinsäure i. e. Jodsäure oder Ueberjodsäure.

Oxykrensäure s. Humus.

Oxyllisation ¹⁾. Der Umstand, dass manche Oxyde, wie Salpetersäure, salpetrige Säure u. a. m., einen Theil ihres Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur auch auf solche Körper übertragen, die durch gewöhnliches freies Sauerstoffgas wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur verändert werden, veranlasste Schönbein zu der Annahme, dass der gebundene Sauerstoff, welcher leicht andere Körper oxydirt, hier im activen oder erregten Zustande vorhanden sey. Der gewöhnliche Sauerstoff soll hier durch die »Vergesellschaftung« mit gewissen Materien chemisch erregt worden seyn, und dadurch die Geneigtheit und Fähigkeit erhalten haben, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf andere Körper zu übertragen und diese zu oxydiren. Diese Geneigtheit und Fähigkeit des gebundenen Sauerstoffs, in gleicher Weise wie Ozon, andere Körper leicht zu oxydiren, nennt Schönbein Oxyllisation. Er sagt, der Sauerstoff sey hier durch die Vergesellschaftung z. B. mit Stickoxyd »oxyllisirt«. Der oxyllisirte Sauerstoff ist also eigentlich das, was Schönbein früher als gebundenes Ozon bezeichnet hat, und er giebt dem oxyllisirten Sauerstoff auch das Zeichen \ddot{O} wie dem Ozon; er bezeichnet danach Salpetersäurehydrat ($HO.NO_3$) als $NO_4 + HO\ddot{O}$; Schwefelsäurehydrat ($HO.SO_3$) als $SO_3.HO\ddot{O}$; Bleioxydhydrat (PbO_2) als $PbO\ddot{O}$; nach ihm ist auch Chlor (und analog Brom und Jod) ein zusammengesetzter Körper, oxyllisirtes Muriumoxyd

¹⁾ Annal. der Physik u. Chemie von Poggend. LXXI, S. 520.

MOO, ein Körper, welcher durch seinen oxylisirten Sauerstoff unmittelbar oxydirend wirkt.

Fe.

Oxylizarinsäure s. Krapp Bd. IV, S. 598.

Oxylise nennt Schönbein die Umänderung des bei gewöhnlicher Temperatur unthätigen Sauerstoffs in chemisch-erregten durch »Vergesellschaftung« mit anderen Materien.

Fe.

Oxymorphin nennt Sertürner ¹⁾ ein dem Chinoidin analoges Präparat aus dem Opium, zu dessen Bereitung er folgende Vorschrift giebt: man erschöpft Opium durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Wasser, fällt hierauf die heisse Flüssigkeit mit Ammoniak und lässt erkalten. Aus der vom Niederschlage abgessenen und bis zu dünner Extractdicke concentrirten Lauge lässt man noch alles Krystallisirbare ausscheiden, gießt ab und mischt die Flüssigkeit mit Alkohol. Von der erhaltenen Solution destillirt man den Alkohol ab und dickt den Rückstand zum Extract ein. — Schwerlich besitzt dies Präparat bedeutende arzneiliche Wirkung.

Wp.

Oxypeucedanin s. Peucedanin.

Oxyphensäure syn. mit Pyromoringerbsäure s. Moringerbsäure.

Oxyphosphyrinsäure, eine Nitrosäure welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon (s. d. Art. Bd. II, S. 1082) entsteht.

Fe.

Oxypikrinsäure (Erdmann)²⁾, Styphninsäure (Böttger und Will³⁾). Eine Nitrosäure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene harzige Substanzen entsteht, sie ist von Böttger und Will 1846 und gleichzeitig von Erdmann rein dargestellt und untersucht; schon 1808 hatte Chevreul sie erhalten, und als künstliches Bitter oder künstlicher Gerbstoff aus Fernambukextract bezeichnet, indem er ihre Beziehung zum Welterischen Bitter (Pikrinsäure) erkannte. Will und Böttger nannten die Säure Styphninsäure (von *στυφνος*, adstringirend), ihres zusammenziehenden herben Geschmacks wegen, da die verwandte Pikrinsäure (von *πικρός*, bitter), ihren Namen wegen ihres bitteren Geschmacks erhielt. Erdmann nannte die Säure Oxypikrinsäure, weil sie sich als das höhere Glied derjenigen Reihe, welcher die Pikrinsäure angehört, betrachten lässt, worauf schon Böttger und Will hingewiesen hatten.

Die Oxypikrinsäure ist eine zweibasische Säure, das Hydrat derselben enthält nach Böttger und Will nur 1 Aeq. Hydratwasser, nach Erdmann 2 Aeq., die durch die Basen eliminirt werden; die empirische Zusammensetzung des Hydrats ist $C_{12}H_3N_3O_{16}$; die rationelle Formel, die Säure als eine Trinitrosäure betrachtet, ist daher:

$$2HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_2 \text{ (Erdmann) oder } HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_2 \text{ (Böttger)}$$

¹⁾ Annal. der Pharm. S. 222 ff.

²⁾ Journal für prakt. Chemie. Bd. XXXVII, S. 385.

³⁾ Annal. der Chemie. Bd. LVIII, S. 275.

und Will). Für die erste Formel spricht überhaupt, dass wenn die Säure zwei-basisch ist, sie auch 2 Aeq. Hydratwasser enthalten sollte, besonders aber kommt auch in Betracht, dass das neutrale Ammoniaksalz, wenn man die wasserfreie Säure zu $C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_3$ annimmt, dann nur 1 Aeq. Ammoniumoxyd (NH_4O) und 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) enthielte; für die Formel von Böttger und Will spricht aber der Umstand, dass die Salze, wenn sie bei 100° getrocknet sind, immer noch $C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_3$ enthalten; dass man also diese Salze als wasserhaltig ansehen müsste, wenn man die erste Formel annimmt.

Die Oxypikrinsäure bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure theils auf verschiedene Schleim- oder Gummiharze, wie Ammoniak, Galbanum, Sagapenum, Stinkasand, sowie auf Fernambukextract, Sandelholz- und Gelbholzextract (Böttger und Will); sie entsteht bei längerer Behandlung von Euxanthon oder Euxanthinsäure (s. den Art. Bd. II, S. 1083) mit Salpetersäure (Erdmann), oder bei Zersetzung des Peucedanins durch Salpetersäure (Bothe).

Zur Darstellung von Oxypikrinsäure ist das Fernambukholzextract, wie es im Handel vorkommt, vortheilhaft anzuwenden, da es ungefähr 18,5 Proc. Oxypikrinsäure giebt. Ein Theil dieses Extracts wird in einer geräumigen Schale in 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht eingetragen und darin auf 40° erwärmt, die Schale wird dann vom Feuer genommen, es tritt alsbald eine sehr stürmische Reaction ein; sobald diese vorbei ist, wird die dunkelrothbraune Flüssigkeit von Neuem erwärmt, und damit unter bisweiligem Zusatz von Salpetersäure fortgefahren, bis bei weiterem Abdampfen auf Zusatz von Wasser die Oxypikrinsäure als ein weißliches, sandiges Pulver niederfällt. Beim Erkalten scheidet sich dann unreine Säure krystallinisch aus; die von den Krystallen abgessene Mutterlauge wird von neuem mit Salpetersäure oxydirt, so lange sich noch Oxypikrinsäure bildet. Die so erhaltene unreine Säure wird weiter gereinigt durch Umwandlung in Kalisalz und Zersetzung des reinen oxypikrinsäuren Kalis mittelst Säure, wie weiter unten angegeben wird.

Von den Gummiharzen ist das *Asa foetida*, Stinkasand, weil es am wenigsten kostspielig ist, am zweckmässigsten zur Gewinnung der Säure. Ein Thl. wallnussgroßer Stücke von *Asa foetida* wird in einer geräumigen Schale mit 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht auf 70° bis 75° erwärmt, und diese darauf sogleich vom Feuer entfernt. Es tritt alsbald ein heftiges Aufschäumen ein, das Harz erweicht, und vertheilt sich, theils löst es sich auch in der Flüssigkeit, wobei sich zugleich ein dünner orangegelber Schaum bildet, der bald so zunimmt, dass er leicht übersteigt, wenn dies nicht durch fortwährendes Umrühren verhindert wird. Sobald das Aufschäumen nachgelassen hat, ist eine citronengelbe, zähe, vogelleimartige, harzige Substanz gebildet, welche nun mit der darüberstehenden sauren Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht wird, bis sie sich vollständig gelöst hat, wobei von Zeit zu Zeit neue Mengen Salpetersäure zugesetzt werden müssen; Anwendung von starker Salpetersäure beschleunigt die Oxydation. Mit dem Kochen wird so lange fortgefahren, bis aus dem sich bildenden rothbraunen Syrup auf Zusatz von Wasser, wobei die Lösung citronengelb wird, nicht mehr ein flockiger oder schmieriger harziger Niederschlag, sondern

ein gelbliches, zartes, sandig anzuführendes Pulver sich abscheidet. In diesem Fall wird die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade so viel wie thunlich abgedampft; der Rückstand, von der Consistenz eines starken Syrups, wird in einer grossen Menge von siedendem Wasser gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt. Ist hierbei nicht zu viel Alkali zugesetzt, so scheidet sich eine nicht vollständig oxydirte, noch harzähnliche Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; war überschüssiges Kali genommen, was zu vermeiden ist, so löst diese harzähnliche Masse sich mit schwarzbrauner Farbe auf.

Die fast neutrale Flüssigkeit wird nach dem Filtriren abgedampft und krystallisirt, die Mutterlauge giebt beim weiteren Abdampfen noch mehr Krystalle, bis zuletzt aus der dunkelgefärbten Mutterlauge neuer Salpeter anschieft.

Die braunen oder braunrothen Krystallkrusten von oxypikrinsauerm Kali werden in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt; die heisse concentrirte Lösung des reinen Kalisalzes wird nun mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, dabei scheidet sich die Säure als ein gelblich weisses Pulver ab, oder es bilden sich farnkrautähnliche Blättchen, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Die getrocknete Säure wird dann aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisirt (Böttger und Will).

Um die Säure aus Euxanthon oder Euxanthinsäure darzustellen, werden diese Substanzen längere Zeit mit Salpetersäure von 1,31 specif. Gew. gekocht und die Lösung im Wasserbade zuletzt unter 100° abgedampft; sie enthält nun Oxypikrinsäure und Oxalsäure; wird die Flüssigkeit zuletzt auf 100° erhitzt, so geht die Oxypikrinsäure in Oxalsäure über, was daher zu vermeiden ist. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt, wodurch die schwerer lösliche Oxypikrinsäure sich von der Oxalsäure trennen lässt. Die Säure wird dann in Ammoniaksalz verwandelt, dieses aus seiner concentrirten Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden, das Salz wieder in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und dann durch Salzsäure die Säure abgeschieden (Erdmann).

Die Oxypikrinsäure bildet, wenn die Flüssigkeit, aus der sie krystallisirt, die richtige Concentration hat, Krystalle von mehreren Linien Länge; es sind blassgelbe oder fast farblose sechseckige Prismen mit geraden Endflächen, die Combinationskanten durch Pyramidenflächen abgestumpft; zuweilen bilden sich auch vierseitige Tafeln. Die Säure knirscht zwischen den Zähnen, sie schmeckt etwas adstringirend, aber weder bitter noch sauer, sie löst sich schwierig in Wasser: 1 Thl. Säure löst sich bei 25° in 100 Thln. Wasser, bei 62° in 88 Thln. Wasser, die Lösung ist gelb, beim Kochen derselben verflüchtigt sich eine geringe Menge der Säure mit den Wasserdämpfen. Sie löst sich leicht in Weingeist oder Aether und auch in Essigsäure. Die Lösung der Säure färbt die Haut dauerhaft gelb, sie röthet Lackmus.

Vorsichtig auf Platinblech erwärmt, schmilzt die Oxypikrinsäure und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse; etwas stärker erhitzt, zersetzt sie sich, während nur eine geringe Menge der Säure unverändert sublimirt, es bilden sich zugleich brennbare Gase, die sich leicht entzünden lassen; wird sie plötzlich erhitzt, so

verpufft sie schwach, wie lockeres Schiefspulver, und verbrennt dabei mit heller gelber, meist orangegelb gesäumter Flamme.

Die Oxypikrinsäure löst sich in kochender concentrirter Salpetersäure leicht, in siedender Salzsäure weniger leicht, sie wird hierbei aber weder von der einen noch von der anderen Säure zersetzt, und auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen gefällt (Böttger und Will). Beim längeren Abdampfen mit Salpetersäure wird sie, nach Erdmann, zu Oxalsäure oxydirt. Wird sie mit Königswasser erhitzt, so zerlegt sie sich schnell und vollständig. Unter den Zersetzungsproducten befindet sich auch Oxalsäure.

Durch kochende Schwefelsäure wird die Säure zerstört; mit Alkohol und Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, bildet sich ein Destillat, welches den Geruch des Oxaläthers hat.

Schwefelwasserstoff verändert die Oxypikrinsäure nicht; wird aber eine weingeistige Lösung der Säure mit Schwefelammonium erwärmt, so wird die zuerst hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraunroth; beim Verdampfen bleibt ein Rückstand, der neben etwas freiem Schwefel, einen schwarzen, pulverigen, unlöslichen Körper enthält, und ein in Wasser lösliches Ammoniaksalz einer Nitrosäure, ob Pikrinsäure oder Oxypikrinsäure, ist nicht bestimmt erwiesen.

Wird etwas trockene Oxypikrinsäure auf ein oxydfreies Stückchen Kalium gestreut, so entzündet sie sich beim Zusammendrücken mit einem Pistill und brennt mit Flamme. Natrium zeigt diese energische Einwirkung nicht.

Durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge wird die Säure nicht zersetzt; beim Digeriren mit Kalk oder Baryt und Eisenvitriol wird die Lösung farblos, nicht roth wie bei Pikrinsäure.

Eine concentrirte Lösung der Oxypikrinsäure in Wasser löst Zink und Eisen, und auch Schwefeleisen auf, es bilden sich dunkelgrüne oder grünlich braune Lösungen, während Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff entweicht, aber diese Gase entwickeln sich in viel geringerer Menge, als dem gelösten Metall entspricht. Blei, Kadmium, Kupfer, Zinn und Silber werden von der Säure nicht angegriffen. Fe.

Oxypikrinsäure Salze. Styphninsäure Salze. Die Oxypikrinsäure zersetzt leicht die kohlsauren Basen, besonders in warmer Lösung; es bilden sich neutrale oder saure Salze; die sauren oder einbasischen Salze enthalten, nach Abscheidung von 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat, die Säure: $C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_3$; bei Bildung von neutralem oder zweibasischem Salze wird auch bei den meisten nur 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat abgeschieden, und die Zusammensetzung der Säure ist daher in diesen Salzen dieselbe wie in den sauren; man kann jedoch, nach Erdmann, wohl annehmen, dass die neutralen Salze Krystallwasser enthalten, was bei 100° nicht fortgeht. Die neutralen Salze sind dann $2MO \cdot C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_2 + HO$, die sauren Salze $\left\{ \begin{smallmatrix} MO \\ HO \end{smallmatrix} \right\} C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_2$ (Erdmann), oder die neutralen Salze sind $2MO \cdot C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_3$ und die sauren Salze: $MO \cdot C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{smallmatrix} \right\} O_3$ (Böttger und Will).

Die oxypikrinsauren Salze sind meist gelbroth, ihre Lösungen sind

gelb und schmecken bitter; sie sind meist leichter löslich als die pikrinsäuren Salze; die sauren Salze sind heller gelb gefärbt und weniger löslich als die neutralen, sie können ein zweites Atom einer neuen Base aufnehmen, und so Doppelsalze bilden; aus solchen gelösten Doppelsalzen wird die schwächere Base, wie Manganoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Nickeloxydul u. s. w., schon durch Thierkohle beim Digeriren gefällt, und es bleibt dann ein saures Salz in Lösung.

Die oxypikrinsäuren Alkalien werden aus ihren Lösungen in Wasser durch überschüssig zugesetztes reines oder kohlensaures Alkali in Form eines gelben Pulvers gefällt.

Beim langsamen Erhitzen explodiren die oxypikrinsäuren Salze meistens mit außerordentlicher Heftigkeit, viel stärker als die pikrinsäuren Salze. Von diesen unterscheiden sie sich noch dadurch, dass sie, mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barythydrat behandelt, nicht roth werden, und dass die neutralen Salze auf 12 At. Kohlenstoff 2 At. Base enthält, während in den pikrinsäuren Salzen auf die gleiche Menge Kohlenstoff nur 1 At. Metalloxyd enthalten ist.

Oxypikrinsäures Ammoniak. Neutrales Salz: $2\text{NH}_4\text{O}$. $\text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$ (nach Böttger und Will wäre die rationelle Formel: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_3 + \text{NH}_3$). Die wässrige Lösung der Säure wird mit Ammoniak neutralisirt; das Salz krystallisirt leicht in ziemlich grossen orangefarbenen Nadeln; seine Abscheidung wird befördert, wenn die warme wässrige Lösung mit festem kohlensaurem Ammoniak versetzt wird, indem es bei Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak weniger löslich ist, als in reinem Wasser. Es verpufft beim Erhitzen schwach.

Saures Salz: $\text{NH}_4\text{O}, \text{HO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}$. Man neutralisirt 1 Thl. der Säure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und setzt noch 1 Thl. freier Säure hinzu. Das Salz ist hellgelb, beim langsamen Verdampfen seiner Lösung krystallisirt es in grösseren zolllangen, plattgedrückten Nadeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in haarfeinen, verfilzten Nadeln ab. Es löst sich schwieriger in Wasser als das neutrale Salz; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Oxypikrinsaurer Baryt: $2\text{BaO} : \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 5\text{HO}$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Baryt. Es krystallisirt in kurzen und feinen orangegelben Nadeln; es ist schwer löslich in Wasser, bei 100° gehen nur 2 At. Wasser fort; beim langsamen Erhitzen bis zur Zersetzung explodirt es äusserst heftig.

Oxypikrinsäures Bleioxyd: $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 2\text{PbO} \cdot \text{HO}$. Dieses basische Salz bildet sich merkwürdiger Weise, wenn eine Lösung von neutralem essigsäurem Bleioxyd mit gelöster Oxypikrinsäure versetzt wird, es fällt in hellgelben Flocken nieder. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die oben angegebene Zusammensetzung. Es ist fast unlöslich in Wasser. Das trockene Salz explodirt äusserst stark auch schon durch Druck oder beim Reiben in einem Mörsel.

Ein anderes Bleisalz, als dieses vierbasische, ist noch nicht dargestellt.

Oxypikrinsaures Cadmiumoxyd. Das Salz ist zerfließlich und verpufft beim Erhitzen schwach.

Oxypikrinsaures Eisenoxyd. Wird eine Lösung von oxypikrinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali vermischt, so bilden sich beim Verdampfen gelbe Nadeln. ob von oxypikrinsaurem Eisenoxyd oder von einem Doppelsalz, ist nicht bestimmt.

Oxypikrinsaures Eisenoxydul. Es wird gebildet durch Zersetzen des Barytsalzes mit gelöstem Eisenvitriol; aus dem Filtrat wird beim Abdampfen das Salz in schwarzgrünen krystallinischen Massen erhalten. Das Salz ist leicht löslich, scheidet sich nicht leicht in regelmäßigen Krystallen ab, und oxydirt sich an der Luft leicht höher.

Oxypikrinsaures Kali. Neutrales Salz: $2\text{KO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + \text{HO}$. Es bildet sich beim Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung oder beim langsamen Verdampfen in orangegelben, oft zu warzenförmigen Massen vereinigten Nadeln. Es löst sich bei 23° in 58 Thln. Wasser; durch überschüssiges reines oder kohlensaures Kali wird es aus der Lösung krystallinisch gefällt; beim Erhitzen verpufft es mit Heftigkeit.

Saures Salz: $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{KO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}$. Wird 1 At. des neutralen Salzes und 1 At. Säure zusammen in siedendem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das saure Salz in hellgelben, haarfeinen Nadeln, welche beim Trocknen auf Papier sich schnell in ein körniges, sandig anzuführendes Pulver verwandeln. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt das Salz in großen festen Krystallen. Bei 100° verlieren diese 2 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich zuerst etwas Säure, und dann explodirt das Salz mit großer Heftigkeit.

Oxypikrinsaurer Kalk: $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 8\text{HO}$.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, bei 100° verliert es 4 Aeq. Wasser.

Oxypikrinsaures Kobaltoxydul: $2\text{CoO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 8\text{HO}$. Diese Verbindung bildet aus feinen, bis zu mehrere Linien langen Nadeln bestehende Warzen, sie sind von hellbräunlicher Farbe, lösen sich leicht in Wasser und explodiren beim Erhitzen heftig.

Saures oxypikrinsaures Ammoniak oder Kali lösen in der Wärme kohlensaures Kobaltoxydul, damit Doppelsalze von oxypikrinsaurem Kobaltoxydul-Alkali bildend. Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Ammoniak krystallisirt in bräunlichgelben leichten Nadeln.

Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Kali ist: $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CoO} \\ \text{KO} \end{smallmatrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}$ krystallisirt in harten braunen Krystallen, bei 100° verändern sie ihr Gewicht nicht.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd: $2\text{CuO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2$

+ 9H₂O. Löst man kohlen-saures Kupferoxyd in Oxypikrinsäure, so ist die Lösung dunkelbraun., nach einiger Zeit scheiden sich hellgrüne Nadeln ab; sie sind löslich in Wasser, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur detoniren sie heftig.

Oxypikrinsaures Kupferoxydammoniak: $\left. \begin{matrix} \text{CuO} \\ \text{NH}_4\text{O} \end{matrix} \right\} +$

$\text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich, wenn das saure Ammoniak-salz in gesättigter Lösung mit kohlen-saurem Kupferoxyd digerirt wird; das Doppelsalz krystallisirt aus dieser Lösung in dicken braunen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur brennen sie wie Schießpulver ab.

Ein anderes Salz von nicht bekannter Zusammensetzung bildet sich beim Lösen von oxypikrinsaurem Kupferoxyd in reinem Ammoniak; die so erhaltene Lösung ist grün; beim ruhigen Erkalten scheiden sich bräunlich violette Krystallnadeln ab, oft mehrere Zoll lang; das Salz zersetzt sich beim längeren Liegen an der Luft, schneller beim schwachen Erwärmen, indem Ammoniak fortgeht und grünes oxypikrinsaures Kupferoxyd zurückbleibt.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali: $\left\{ \begin{matrix} \text{CuO} \\ \text{KO} \end{matrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. — Eine gesättigte Lösung von saurem oxypikrinsauren Kali wird mit kohlen-saurem Kupferoxyd digerirt; das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten in feinen braunen Nadeln; bei 100° verlieren sie 3 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt das Salz sich unter starkem Knall. — Thierkohle fällt aus der Lösung dieses und des Ammoniak-Doppelsalzes das Kupferoxyd.

Oxypikrinsäure Magnesia. Das Salz ist sehr leicht löslich, krystallisirt nur schwierig bei langsamen Eintrocknen in hellgelben Warzen; gewöhnlich wird beim Trocknen eine gelbe zusammengeschrumpfte Masse erhalten. Bei 100° verliert es 9,1 Proc. Wasser; bei höherer Temperatur detonirt es mit großer Heftigkeit.

Oxypikrinsaures Manganoxydul: $\left\{ \begin{matrix} \text{MnO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Eine Lösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Manganoxydul genau ausgefällt; aus der concentrirten Lösung bilden sich beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure hellgelbe rhombische Tafeln, oft Zolllang und 1/4 Zoll breit. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es verliert bei 100° nur 10 Aeq. Wasser; beim Erhitzen wird es zuerst roth, schmilzt dann im Krystallwasser und brennt bei stärkerem Erhitzen langsam ab wie lockeres Schießpulver.

Oxypikrinsaures Natron: $2\text{NaO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Das Salz krystallisirt in hellgelben Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, bei 100° verliert es 5 At. Wasser; stärker erhitzt, detonirt es mit Heftigkeit.

Saures-oxypikrinsaures Natron ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul. Das Salz bildet hellgelbe Nadeln, krystallisirt aber schwierig und ist sehr leicht löslich; es verpufft heftig.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul-Kali: $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{Ni O} \\ \text{K O} \end{smallmatrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 4 \text{H.O.}$ Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in saurem Kalisalz; es schießt in braunen Krystallen an; diese sind schwerlöslich in Wasser, bei 100° verlieren sie kein Wasser; beim Erhitzen detonirt es mit furchtbarem Knall. Dem Kalisalz analog lässt sich auch das oxypikrinsaure Nickeloxydul-Ammoniak darstellen.

Oxypikrinsaures Silberoxyd: $2 \text{Ag O} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 2 \text{H.O.}$ Zur Darstellung der Verbindung kann kohlensaures Silberoxyd in wässriger Oxypikrinsäure bei etwa 60° gelöst werden, oder eine nicht zu concentrirte 60° warme Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit gelöstem oxypikrinsäurem Kali gemengt; beim Erkalten schießt das Salz leicht in hellgelben plattgedrückten Krystallnadeln an; bei recht langsamer Krystallisation bilden sich sehr große blättrige Krystalle, die wie Palmenzweige aussehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser; bei 100° getrocknet verliert es 1 At. Wasser; wird die wässrige Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallische Silber ab.

Oxypikrinsaurer Strontian: $2 \text{Sr O} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + 5 \text{H.O.}$ Dieses Salz krystallisirt in großen Warzen, welche aus dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen; es ist viel weniger schwerlöslich als das Barytsalz; bei 100° verliert es 3 At. Wasser.

Oxypikrinsaures Zinkoxyd. Wird kohlensaures Zinkoxyd in Oxypikrinsäure gelöst, so bildet sich ein Salz, welches bei 100° 3,75 Proc. Wasser verliert, und dann 28,32 Proc. Zinkoxyd enthält, demnach kann seine Formel $2 (2 \text{Zn O} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2) + \text{Zn O} \cdot \text{H.O} + 3 \text{H.O}$ seyn; die Zusammensetzung für das krystallisirte Salz nach der Formel $2 \text{Zn O} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 + \text{H.O}$ würde nur 2,8 Proc. Wasser, und für das trockene Salz nur 26 Proc. Zinkoxyd erfordern.

Das Salz krystallisirt nur beim Verdampfen über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirten Nadeln, es ist sehr hyroskopisch, löst sich von allen oxypikrinsäuren Salzen am leichtesten. Bei 100° verliert es 3,7 Proc. Krystallwasser, beim Erhitzen verpufft es nur ganz schwach.

Fe.

Oxyprotein entsteht, nach Mulder, aus den sogenannten Proteinkörpern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft (s. unter Protein).

Fe.

Oxyrrhophon, Sauerstoffsauger (von *ροφάνειν*, saugen), nennt Döbereiner den Platinmohr, weil er, nach ihm, kein Stückgas, sondern nur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und es in seinen Poren so verdichtet, dass es hier die 800- bis 1000fache Dichtigkeit wie in der atmosphärischen Luft hat; 1 Cubikzoll Platinmohr absorbiert, nach Döbereiner, je nach der Bereitung 170 bis 250 Cubikzoll Sauerstoffgas.

Fe.

Oxysulfurete oder basische Schwefelmetalle heißen die Verbindungen der Schwefelmetalle mit Metalloxyden, welche theils fertig gebildet in der Natur vorkommen, theils künstlich dargestellt werden. Zu jenen gehört unter anderen das Rothspießglanzerz, eine Verbindung von 2 At. Schwefelantimon mit 1 At. Antimonoxyd, zu diesen der *Crocus antimonii* oder Metallsafran, welcher eine gleiche Zusammensetzung hat.

Wp.

Oxysulphoschwefelsäure i. e. **Unterschweflige Säure**.

Oxysylvinsäure hat Hess eine Substanz genannt, welche er für Sylvinsäure erhalten hatte. Sie enthält 4 At. Sauerstoff mehr als diese und wird demnach durch die Formel $C_{40}H_{30}O_8$ ausgedrückt. Wp.

Ozokerit s. Braunkohlenkamphor u. Harze-, fossile.

Ozon¹⁾ (von οζω, ich rieche) **Alpha-Sauerstoff**. Elektrolisirter oder oxylisirter Sauerstoff. Erregter Sauerstoff. Allotropischer Sauerstoff. Activer Sauerstoff. Eine allotropische Modification des Sauerstoffs mit Oα von Berzelius, als Ö von Schönbein bezeichnet, zum Theil Wasserstoffhyperoxyd, hydrogenige Säure, nach Baumert.

¹⁾ Literatur. Die meisten Abhandlungen über Ozon sind von Schönbein; diese Arbeiten sind, ausführlich hauptsächlich in den Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff erschienen, zum Theil in eigenen Schriften, theils im Auszuge im Journal für praktische Chemie. Die Artikel von Marignac und de la Rive sind in den Archives des sciences phys. et naturelles par MM. de la Rive, Marignac etc., Genève publicit.

Die Arbeiten von Williamson sind in den Annalen für Chemie und Pharmacie enthalten. Die Angaben von Fischer und Osann finden sich in den Annalen für Physik und Chemie. Die Jahresberichte von Berzelius und später von Liebig und Kopp geben Zusammenstellungen der veröffentlichten Untersuchungen; eine solche Zusammenstellung von Schönbein findet sich noch in dem Archiv der Pharmacie von Wackenroder und Bley.

Besondere Schriften von Schönbein sind: Ueber das Ozon. Basel 1844. — Ueber die langsame und rasche Verbrennung in atmosphärischer Luft. Basel 1845. — Denkschrift über das Ozon. Basel 1849. — Mittheilungen an die naturforschende Gesellschaft in Basel vom 13. November 1850, 8 Jan., 2. April und 7. Mai, Oct. und November 1851, Mai und Juni 1852.

Annalen der Physik und Chemie L, S. 616; LIX S. 240; LXIII, S. 250; LXV, S. 60, 161, 173, 190, 196; LXVI, S. 291, 593; LXVII, S. 78, 83, 89, 97, 211, 217, 223, 230; LXVIII, S. 37; LXXI, S. 458, 517; LXXII, S. 430, 437, 459, 462, 466; LXXV, S. 351, 357, 361, 366, 367, 377, 386 (Schönbein) — LIV, S. 402 (de la Rive) — LXI, S. 458; LXV, S. 386; LXXVII, S. 592; LXXVIII, S. 98; LXXXII, S. 58, 531, 537 (Osann) — LVI, S. 163 u. 168; LXXVI, S. 138 (Fischer) — LXXXIX, S. 38 (Baumert). — Annalen der Chemie und Pharmacie. LIV, S. 127; LXI, S. 13 (Williamson) — LIX, S. 383 (de Vry) — LXIV, S. 231 (Schönbein). — Journal für prakt. Chemie, XXXIV, S. 492; XXXVIII, S. 59 u. 61; XLII, S. 383; L, S. 209; LI, S. 321; LII, S. 135 u. 183; LIII, S. 63 u. 248; LIV, S. 65 u. 73; LV, S. 1; LVI, S. 343 u. 349 (Schönbein); — LII, S. 51; LVII, S. 239; LVIII, S. 92 (Osann). — Annales de chim. et de phys. [3.] XIV, p. 252 (Marignac); — XXXV, p. 62 (Freymy et Becquerel). — Archives des sc. ph. et natur, par de la Rive etc. Genève, XII, p. 315; XVII, p. 61; XVIII, p. 153. — Archiv der Pharm. von Wackenroder etc. [2.] LXXVII, S. 237; Chem. Gazette 1851, p. 258. — Compt. rend. de l'acad. XXX, p. 13. — Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 58; XXVII, S. 25. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 329, 952, 968; für 1849, S. 221 ff.; für 1850 S. 251; für 1851 S. 297 ff., S. 329. — Pharmac. Centralbl. für 1841, 1845, 1846, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852.

Schönbein hat 1840 zuerst auf diesen Körper als einen eigenthümlichen aufmerksam gemacht, und die vielfältigsten Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass beim Drehen einer guten Elektrisirmaschine sich ein starker Geruch entwickelt, besonders, wenn die Elektrizität aus Spitzen ausströmt, oder wenn man elektrische Funken aus dem Conductor überschlagen lässt. Dieser Geruch, den man als phosphorisch oder als einen Schwefelgeruch bezeichnet, soll dem sehr ähnlich seyn, der sich in Räumen zeigt, in die oder in deren Nähe der Blitz einschlug. Schönbein machte 1840 darauf aufmerksam, dass der gleiche Geruch sich häufig zeige, wenn Wasser durch die Volta'sche Batterie zersetzt wird; der Geruch zeigte sich hier in dem Gemenge, wenn die Gase gemengt aufgefangen wurden, er zeigte sich an dem am positiven Pol auftretenden Sauerstoff, wenn die Gase der beiden Pole für sich gesondert gesammelt wurden. Schönbein zeigte ferner, dass derselbe Geruch auch noch bei manchen chemischen Processen, namentlich, wie es scheint, bei langsamen Verbrennungen auftritt.

Man hatte früher den längst bemerkten Geruch, wie er an den Elektrisirmaschinen auftritt, nicht für etwas Materielles gehalten, sondern die Ursache in einer eigenthümlichen Affection der Geruchsnerven durch die Elektrizität gesucht. Schönbein behauptete zuerst, dass der Geruch von einer eigenthümlichen Substanz herrühre, die in allen Fällen dieselbe sei, entstehe sie nun durch Reibungselektrizität, durch den galvanischen Strom oder auf chemischem Wege, und er nannte diesem Körper wegen seines starken Geruchs Ozon. Schönbein hat das Verdienst, durch eine große Anzahl von Versuchen, uns mit vielen Eigenschaften des Ozons bekannt gemacht zu haben, wir danken ihm die meisten Angaben über Bildung und Eigenschaften desselben, wie sie im Nachstehenden enthalten sind; er hat mit großer Beharrlichkeit seine Forschungen verfolgt, und durch seine zum Theil interessanten Resultate auch Andere veranlasst, die Eigenthümlichkeit des Ozons näher zu erforschen, freilich hat er oft aus seinen Versuchen sehr fern liegende und unberechtigte Schlüsse gezogen, und indem er theoretischen Speculationen zu großen Spielraum gönnte, hat er zuweilen die reinen Ergebnisse seiner Versuche so sehr in hypothetische Folgerungen eingehüllt, dass die beobachteten Thatsachen in Gefahr kommen, von der Hülle ganz verdeckt zu werden. Nach Schönbein verdanken wir namentlich Marignac und de la Rive weitere Kenntnisse des Ozons, Williamson, später Fremy und Becquerel und in neuester Zeit Baumert haben auch noch genauere Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Diesen verschiedenen Untersuchungen danken wir unsere wenigen Kenntnisse des Ozons, welche, wie besonders wieder die neuesten Untersuchungen von Baumert zeigen, noch ganz unvollständig sind, indem er es mehr als zweifelhaft macht, ob, was man bisher annahm, alles so bezeichnete Ozon identisch ist. Nach den Ergebnissen der verschiedenartigen Untersuchungen ist jedenfalls nicht mehr zu zweifeln, dass das Ozon ein eigenthümlicher und in vielen Beziehungen höchst interessanter Körper ist, von dem Berzelius in dem letzten von ihm herausgegebenen (XXVII.) Jahresbericht meint, dass es im Augenblicke keine Untersuchung gebe, die von so großer Wichtigkeit sey, und solche unerwartete Resultate bieten mögte; ein Körper, dessen

weitere Untersuchung selbst für die Technik möglicher Weise von bedeutenden Folgen seyn kann.

Was das Wesen des Ozons betrifft, so sind hierüber sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Schönbein glaubte zuerst, dass Ozon sich nur in einer Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit enthaltenden Atmosphäre bilden könne, er hielt es daher für wahrscheinlich, dass das Ozon ein neues Element sey, welches in Verbindung mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff den Stickstoff bilde, so dass demnach Stickstoff kein Element mehr seyn sollte, eine Behauptung, für die freilich keine Beweise gegeben wurden. De la Rive wollte darauf den Geruch des auf elektrischem Wege entstandenen Ozons von äußerst feinen metallischen (Gold und Platin) Theilchen herleiten, die sich beim Ausströmen der Elektrizität ablösen und, indem sie sich in der Luft oxydiren, den eigenthümlichen Geruch hervorbringen sollten. Diese Ansicht war nun aus vielen Gründen nicht haltbar, wie Schönbein des Weiteren ausgeführt hat; namentlich spricht dagegen der Umstand, dass der Geruch sich an heißen Spitzen nicht entwickelt, wo doch sonst ein Losreißen von Metalltheilchen und eine Oxydation leichter eintreten sollte, dass der Geruch sich nicht nur bei Elektrizitätsentwicklung zeigt, sondern auch auf chemischem Wege, und dass er sich längere Zeit beim Aufbewahren in Flaschen hält und auch beim Schütteln mit Wasser nicht verschwindet, daher unstreitig von einem gasförmigen Körper herrührt.

Spätere Untersuchungen von Marignac und de la Rive schienen dafür zu sprechen, dass Ozon reiner Sauerstoff sey; der Umstand, dass Marignac nur im feuchten Sauerstoff auf elektrischem Wege Ozon erhalten konnte, liefs es möglich erscheinen, dass es ein Wasserstoffhyperoxyd sey; namentlich nach den ausführlichen und mit vieler Umsicht geführten Versuchen von Williamson schien es kaum noch zweifelhaft, dass das Ozon ein Wasserstoffhyperoxyd sey. Williamson hatte den durch Elektrolyse des Wassers erhaltenen, nach Ozon riechenden Sauerstoff zuerst über Chlorcalcium getrocknet, dann über glühendes metallisches Kupfer geleitet, wobei sich jedesmal Wasser bildete; hier konnte freilich das mit Wasserstoff reducirt Kupfer noch Spuren von Wasserstoff, wie gewöhnlich, zurückbehalten und sich daraus Wasser gebildet haben. Deshalb leitete Williamson ozonhaltenden Sauerstoff, der durch die Elektrolyse von gelöstem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt wurde, nachdem es vorher getrocknet war; über glühende Kupferspähe, die vorher in einem Strom von Kohlenoxydgas vollständig reducirt waren; auch hier bildete sich neben Kupferoxyd noch etwas Wasser.

Der Ansicht, das Ozon als ein Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten, trat Schönbein auch in Folge eigener Versuche schnell bei, da ihm diese Ansicht alle beobachteten Thatsachen am besten zu erklären schien. Da es aber namentlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser und durch seinen Geruch sich wesentlich vom Thénard'schen Wasserstoffhyperoxyd, HO_2 , unterscheidet, so schien es ein von ihm verschiedenes zweites Oxyd des Wasserstoffs, vielleicht ein höheres, zu seyn; später hielt Schönbein jedoch beide Wasserstoffhyperoxyde für identisch, wenigstens für gleich zusammengesetzt.

Spätere Versuche von de la Rive, von Marignac, von Marchand, Erdmann und Berzelius, namentlich auch die neueren Versuche von Fremy und Becquerel, welche mit ganz reinem, aus

chlorsaurem Kali dargestellten, gewaschenen und getrockneten Sauerstoff angestellt wurden, lassen wohl nicht mehr zweifeln, dass das mittelst der Electrisirmaschine oder mittelst eines Inductionsstromes dargestellte Ozon reines Sauerstoffgas ist, aber in einer allotropischen Form. Marignac erhielt, als er Ozon auf fein vertheiltes, aus essigsauerm Silberoxyd dargestelltes Silber einwirken liefs, nur Silberhyperoxyd. Dafür, dass solches Ozon keinen Wasserstoff enthält, spricht ausserdem, dass es aus vollkommen trockenem Sauerstoff dargestellt worden ist, und dass sich nur Silberoxyd bildete, auch ein Versuch von Schönbein, der Ozon durch eine glühende Röhre leitete, um es zu zerlegen, und dann durch ein Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt; es hatte sich hier kein Wasser gebildet, denn das letztere Rohr zeigte durchaus keine Gewichtszunahme; Schönbein meint freilich, dass Schwefelsäure, Chlorcalcium und dergleichen hygroskopische Körper vielleicht nicht im Stande seyen, der Luft den letzten Antheil Feuchtigkeit zu entziehen, und diese letzte Spur Feuchtigkeit könne dann noch Ozon, d. h. ein Wasserstoffhyperoxyd, bilden, es ist dies aber eine blofse Behauptung, die, weil sie nicht mehr zu beweisen ist, nicht berechtigt erscheint.

Einen Beweis dafür, dass das Ozon Wasserstoffhyperoxyd sey, glaubte Schönbein namentlich in dem Umstand zu finden, dass es sich in vielen seinen Eigenschaften und Reactionen dem Chlor, Brom und Jod ähnlich verhält, mehr als dem gewöhnlichen Sauerstoff; diese Halogene sind, nach seiner Ueberzeugung, Hyperoxyde unbekannter Radicale, wie Berthollet schon annahm. Dieser Schluss erscheint unberechtigt, denn aus der Aehnlichkeit lässt sich höchstens schliessen, dass Chlor, Brom u. s. w. Ozonverbindungen sind; viel eher erscheint aber der Schluss richtig, dass Chlor u. s. w. dem Ozon ähnlich ist, und wenn wir das Ozon jetzt als ein Element ansehen dürfen, so können wir hierin vielleicht einen weiteren Beweis finden, dass Chlor und die übrigen Halogene auch Elemente sind. Freilich meint Schönbein, dass kein Element einen Geruch habe, und bei Phosphor und Arsen soll, nach ihm, der Geruch von Oxyden kommen, die vielleicht mit der gewöhnlichen phosphorigen und arsenigen Säuren isomer sind; Chlor, Brom und Jod sind, nach ihm, auch zusammengesetzte Körper; er schliesst: »das Ozon ist ein zusammengesetzter Körper, 1) weil es eine so stark riechende Substanz ist, 2) weil es schon in unwägbar kleiner Menge den Jodkaliumkleister bläut 1).«

Indem nun Schönbein das Ozon für ein Wasserstoffhyperoxyd hält, nimmt er an, ein Theil des Sauerstoffs dieser Verbindung habe zu anderen Körpern eine viel gröfsere Verwandtschaft als freier gewöhnlicher Sauerstoff; er nennt jenen Sauerstoff, der durch seine »Vergesellschaftung« mit einem anderen Körper die Fähigkeit erhält, viel energischer oxydirend zu wirken als ungebundenes Sauerstoffgas, »oxyisirten Sauerstoff;« demnach müsste Ozon etwa eine Verbindung von Wasser mit oxylisirtem Sauerstoff seyn.

In seinen letzten Abhandlungen scheint Schönbein sich doch nun der Ansicht anzuschliessen, dass Ozon allotropischer Sauerstoff ist, und dass ozonisirte Körper wie Terpentinöl nur Sauerstoff enthalten.

Es muss noch erwähnt werden, dass man die eigenthümlichen Wir-

1) Annalen der Physik und Chemie LXVII, S. 61.

kungen des auf elektrolytischem Wege dargestellten Ozon-Sauerstoffgas. Spuren von salpetriger Säure oder von Salpetersäure zugeschrieben hat; wenn auch unter Umständen Spuren dieser Säuren hier sich bilden können, so kann deren Menge doch nicht sehr bedeutend seyn; der Geruch, die bleichenden und anderen Eigenschaften ließen sich auf diese Weise daher nicht genügend erklären und überdies entsteht Ozon ja in dem reinsten Sauerstoffgas.

Dieselben Gründe sprechen auch gegen die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die auf chemischem Wege mit Hülfe von Phosphor dargestellte ozonisirte Luft ihre Eigenschaften einem Gehalt an phosphoriger Säure, oder an Phosphorsäure, oder der sogenannten phosphatischen Säure verdanke; abgesehen davon, dass ozonisirte Luft auch ohne Hülfe von Phosphor dargestellt werden kann, so spricht noch weiter dagegen, dass solche Luft auch nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, und wenn man kohlsaures Ammoniak bis zur alkalischen Reaction darin hat verdunsten lassen, noch die Eigenschaften des Ozons und seine Wirkungen zeigt.

Während nun nach allen früheren Untersuchungen immer angenommen war, dass Ozon immer derselbe Körper ist, ob er durch Einwirkung des elektrischen Funkens, oder auf elektrolytischem, oder auf chemischem Wege gebildet ist, hat Baumert aus seinen neuesten Untersuchungen geschlossen, dass das auf elektrolytischem Wege entstandene Ozon wesentlich verschieden sey von dem, welches beim Durchschlagen elektrischer Funken durch eine Sauerstoff enthaltende Atmosphäre sich bildet (das auf chemischem Wege erzeugte Ozon hat er noch nicht untersucht). Dieses beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoff sich bildende Ozon ist auch, nach Baumert, unzweifelhaft allotropischer Sauerstoff. Das auf elektrolytischem Wege gebildete Ozon ist dagegen, nach ihm, ein Wasserstoffhyperoxyd, eine hydrogenige Säure, nach seinen Untersuchungen HO_3 ; auf's sorgfältigste getrocknet, giebt es kein Wasser an wasserfreie Phosphorsäure ab; wenn es dagegen zuerst durch eine glühende Röhre geleitet, und so in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird, so bildet sich sogleich Wasser, welches nun, durch eine mit einem hauchartigen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure versehenen Röhre geleitet, diese Säure zerfließen macht. Dass das auf elektrolytischem Wege erhaltene und sorgfältigst getrocknete Ozon nach dem Erhitzen wieder Wasser gebe, hat schon Williamson behauptet. Um die Zusammensetzung dieses Ozons zu bestimmen, wurde dasselbe durch eine Jodkaliumlösung geleitet, und das auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sich abscheidende Jod bestimmt, nachdem vorher das Gesamtgewicht des Ozons ermittelt war durch die Gewichtszunahme eines Apparats, welcher in Jodkaliumlösung den Sauerstoff und in Schwefelsäure das verdunstende Wasser aufgenommen hatte (das Nähere siehe in der Abhandlung von Baumert, *Annalen der Physik und Chemie* LXXXIX, S. 38.)

Nach den übereinstimmenden Versuchen, welche von Marignac und de la Rive, von Erdmann, Marchand und von Fremy und Becquerel und zuletzt von Baumert angestellt sind, ist daher das Ozon, wenigstens das durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf reines Sauerstoffgas gebildete, eine allotropische Modification des Sauerstoffs, eine Modification, welche vor dem gewöhnlichen Sauerstoff dadurch sich auszeichnet, dass sie viel größere Energie zeigt in der Ver-

wandschaft zu anderen Körpern. Es ist dies das erste Beispiel von der Allotropie eines Gases, es zeigen sich aber am Ende hier zwischen dem Ozon O_3 und dem gewöhnlichen Sauerstoff O_2 kaum grössere Unterschiede in den Eigenschaften, als wir sie bei dem gewöhnlichen und dem von Schrötter entdeckten sogenannten amorphen Phosphor finden.

Was ist nun die Ursache dieser verschiedenen Eigenschaften? Um diese Frage mit etwas Wahrscheinlichkeit zu beantworten, müssen unsere noch so lückenhaften Kenntnisse des Ozons vervollständigt seyn. Wenn wir annehmen, der Sauerstoff enthalte mehr elektronegative Spannung, sey elektronegativer als der gewöhnliche Sauerstoff, so liegt darin keine Erklärung. Wenn de la Rive meint, vielleicht sey im Ozon der Sauerstoff in seine einzelnen Atome zerlegt, und zeige daher eine grössere Begierde und Leichtigkeit, sich mit anderen Körpern zu verbinden, während im gewöhnlichen Sauerstoff die einzelnen Atome zu Molekülen vereinigt seyen, was die leichte Verbindbarkeit mit anderen Körpern verhindere, so können sowohl hierfür, wie aber auch dagegen manche Gründe angeführt werden; und es lässt sich sogar das Umgekehrte behaupten, wie Hunt es thut, und wir haben weder durch die eine noch durch die andere Annahme eine Erklärung.

Baumert nimmt an, dass die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozonsauerstoff durch den elektrischen Funken bewirkt werde durch die Temperatur, die hier von der höchsten Intensität, aber von der kürzesten Dauer sey; dass das Ozon beim Abkühlen nicht ganz in gewöhnlichen Sauerstoff wieder übergehe, liege in dem raschen Abkühlen, wobei die Temperaturgränze, innerhalb welcher das Ozon sich noch zersetzt, in einem kürzeren Zeitraum durchlaufen wird, als das Ozon nöthig habe sich umzuändern. Das Ozon soll also bei sehr hoher Temperatur entstehen, bei einer niedriger liegenden Temperatur, wenn sie lange genug andauert, aber wieder zersetzt werden. Erscheinungen der Art zeigen sich öfter in der Chemie, so namentlich bei dem Schwefel.

Wenn man das elektrolytische Ozon für Wasserstoffhyperoxyd nehmen muss, so erklärt sich dessen Bildung am positiven Pol der Säule leicht.

Nach der Reaction auf Jodkaliumkleister zu schliessen, findet sich Ozon in geringer und in wechselnder Menge, aber immer in der atmosphärischen Luft, denn dieser bläut sich nicht in verschlossenen Flaschen, und weniger leicht im Zimmer, als in freier Luft. Streicht man mit wenig Jodkalium vermischten Kleister auf Papier, so zeigt sich beim Aussetzen desselben an die Luft die Färbung bald schneller, bald langsamer, und sie wird bei gleich langer Einwirkung der Luft nicht immer gleich tief; danach muss man schliessen, dass der Gehalt der Atmosphäre an Ozon, der jedenfalls äusserst gering ist, nicht immer gleich groß ist. Wenn man den Gehalt an Ozon nach der Tiefe der Färbung des Jodkaliumkleisters beurtheilt, so ist, nach Osann, der Gehalt höher bei Nacht als bei Tage und zeigt sich früh gegen Sonnenaufgang am stärksten, zur Zeit, wenn die atmosphärische Feuchtigkeit sich niederschlägt; er ist stärker im Winter als im Sommer, überhaupt stärker bei bedecktem als bei heiterem Himmel, besonders stark, wenn Schneewolken am Himmel stehen; jede Schneeflocke soll auf Jodkaliumkleister einen Fleck hervorbringen. Schönbein hat

auch schon früher angegeben, dass bei Schneefall die Luft besonders reich an Ozon sey. Es ist wohl anzunehmen, dass das Ozon sich hier in der Atmosphäre wenigstens zum Theil durch elektrische Einflüsse bilde; ein Maximum von Ozon muss daher wohl bei großer elektrischer Spannung, bei Gewittern entstehen; nach Schönbein ist auch der Geruch, der sich nach Blitzschlägen an den Orten, in denen der Blitz eingeschlagen hat, und in deren Nähe bemerkbar macht, ganz der des Ozons.

Ozon kann durch Einwirkung der Reibungselektricität auf gewöhnlichen Sauerstoff erhalten werden; der Sauerstoff kann hiezu aus chloresurem Kali, aus Quecksilberoxyd, Silberoxyd oder Braunstein dargestellt sein. Schönbein glaubte früher, dass hierbei die zu elektrisierende Atmosphäre Stickstoff, Sauerstoff und etwas Wasserdampf enthalten müsse; de la Rive stellte aber das Ozon aus reinem und trockenem Sauerstoff dar, welchen er durch Glühen von zuerst geschmolzenem chloresuren Kali entwickelte; Fremy und Becquerel gelang es auch, ganz reinen Sauerstoff und vollständig in Ozon zu verwandeln, der Sauerstoff wurde durch Glühen von chloresurem Kali dargestellt, das Gas wurde mit Wasser, dann mit Kalilauge gewaschen und über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

De la Rive brachte vollkommen reines und trockenes Sauerstoffgas in eine enge etwa 1 — 2 Millimeter weite Glasröhre, in welche zwei Platindrähte so eingeschmolzen waren, dass die Enden in der Röhre sich in kleiner Entfernung gegenüber standen. Wird durch diese Drähte von dem Conductor einer Elektrisirmaschine ein Strom zur Erde geleitet, so dass die Funken zwischen den Drähten überspringend durch den Sauerstoff hindurchschlagen, so zeigt der Sauerstoff bald den Geruch und die sonstigen Eigenschaften des Ozons; seine Bildung dauert nur so lange fort, als noch elektrische Funken durchschlagen. Es bildet sich hier beim Ausströmen der Elektricität Ozon, mag der Conductor mit negativer oder mit positiver Elektricität geladen seyn, gleichgültig ob die Ausströmungsspitzen von Holz, Kohle, Platin, von Gold oder irgend einem anderen Metall sind; nur dürfen die Spitzen nicht erhitzt seyn.

Um zu untersuchen, in welchem Grade die Ozonbildung fortschreitet, wenn fortwährend elektrische Funken durch den Sauerstoff hindurchschlagen, haben Fremy und Becquerel es für nothwendig gefunden, nur sehr kleine Gasvolumina anzuwenden, sie bestimmten die Menge des im Sauerstoff gebildeten Ozons, indem sie es durch Jodkalium oder durch Silber absorbiren ließen; das Jodkalium wurde entweder trocken angewendet, dann vorher in die Glasröhre gebracht, diese darauf mit Sauerstoff gefüllt und dann zugeschmolzen; (statt Jodkalium kann auch eine feuchte Silberplatte in die Glasröhre mit eingeschmolzen werden); oder es kann die zugeschmolzene Röhre nach dem Ozonisiren des Sauerstoffs unter einer Lösung von Jodkalium abgebrochen werden, um an dem absorbirten Gasvolumen die Menge des gebildeten Ozons zu messen.

Es zeigte sich hier, dass die Ozonbildung ganz regelmässig zunahm nach der Länge der Zeit, innerhalb welcher das Gas elektrisirt wurde. Nimm man Endiometer-Röhren von 2,5 Millimeter Durchmesser und 120 Millimeter Länge, die man, mit reinem Sauerstoff gefüllt, über eine Lösung von Jodkalium mit etwas Oel bedeckt brachte, so zeigte sich beim Elektrisiren alsbald eine gelbe Färbung des Jodka-

lium, und die Flüssigkeit stieg in der Röhre in dem Verhältniss der Zeitdauer des Elektrisirens; wird damit lange genug fortgefahren, so verschwindet zuletzt alles Gas. Dasselbe zeigt sich, wenn man in die mit Sauerstoff gefüllte Eudiometerröhre etwas feuchtes Jodkalium oder feuchtes Quecksilber oder eine feuchte Silberplatte bringt, die Röhre dann zuschmilzt, und nach fortgesetztem Elektrisiren unter Wasser die eine Spitze abbricht. In Röhren von 1 Millimeter Durchmesser und 95 Millimeter Länge konnte bei Anwendung von Jodkalium als absorbirende Substanz der Sauerstoff innerhalb 24 Stunden vollständig in Ozon verwandelt werden. Die fortschreitende Absorption des gebildeten Ozons im Innern der zugeschmolzenen Jodkalium oder Silber enthaltenden Röhre zeigte sich auch daran, dass die anfangs sehr glänzenden Funken nach und nach an Glanz abnahmen, dass sie zuletzt kaum mehr sichtbar waren wegen des durch die Absorption entstandenen Vacuums, und dass das Jodkalium sich braun färbte. Bei Anwendung von Silber oder Quecksilber müssen diese Metalle ein wenig feucht, dürfen aber nicht mit einer Wasserschicht bedeckt seyn. Das Silber und noch mehr das Quecksilber absorbiren das Ozon ungleich langsamer als Jodkalium. Es ist unzweifelhaft, dass hierbei der Sauerstoff nach und nach vollständig in Ozon verwandelt wird.

Die Schnelligkeit der Ozonbildung scheint von verschiedenen Umständen abzuhängen, sie findet schnell bei engen Röhren statt, und besonders bei längeren Funken; Funken von 25 Millimeter Länge bildeten in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Umständen etwa doppelt so viel Ozon als Funken von 4 — 5 Millimeter Länge. Wird vollkommen trockener Sauerstoff in zugeschmolzenen eudiometrischen Röhren, die keine absorbirende Substanz enthalten, elektrisirt, so erscheint die Ozonbildung nur bis zu einem gewissen Grad zuzunehmen, und bei fortgesetztem Elektrisiren scheint sich seine Menge eher wieder zu vermindern. Bei Anwendung von zugeschmolzenen Röhren von nur 0,8 Millimeter Durchmesser und 60 — 70 Millimeter Länge war in 12 Stunden etwa $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffs in Ozon verwandelt; bei fortgesetztem Elektrisiren nahm die Menge ab, so dass sie nach 24 Stunden etwa $\frac{1}{3}$ betrug. Die Menge des Ozons lässt sich wieder dadurch bestimmen, dass man die Röhren unter Jodkaliumlösung abbricht, das Ozon wird schnell absorbirt. Durch besondere Versuche war festgesetzt, dass die Glaswände und die eingeschmolzenen Platindrähte, dass auch das Wasser kein Ozon absorbirt, und dass das Jodkalium für sich unter Einfluss der Elektrizität nicht zersetzt wird, dass auch trockenes Sauerstoffgas in Ozon verwandelt wird, dass die Gegenwart von Flüssigkeit nicht zur Bildung des Ozons, sondern nur nothwendig ist, um die Absorption desselben durch Jodkalium, durch Quecksilber oder Silber zu vermitteln.

So wie bei dem Hindurchschlagen der elektrischen Funken durch das Gas selbst, kann Ozon auch gebildet werden, wenn eine mit Sauerstoff gefüllte zugeschmolzene Röhre zwischen die Spitzen des Ausladers gebracht wird, so dass beim Drehen der Maschine dann die Funken nur auf der Oberfläche der Glasröhre überspringen. Auch hier, obgleich der elektrische Funke nicht im Glasrohr selbst überspringt, zeigt sich Ozonbildung, indem wahrscheinlich die Elektrizität durch Vertheilung wirkt (Fremy und Becquerel).

Auch bei Einwirkung von Inductionselektrizität bildet sich Ozon; Fremy und Becquerel wandten zu diesen Versuchen einen Induc-

tionsapparat von Rhumkorf an, der mit zwei Bunsen'schen Elementen in Verbindung gesetzt 3—4 Stunden lang unausgesetzt Funken, und zwar von 3—4 Millimeter Länge erzeugte; folgen die Funken hier zu schnell auf einander, so können die Platindrähte der Eudiometeröhre sogar glühend werden, und dann wird das zuerst gebildete Ozon wieder zerlegt.

Baumert konnte auch durch eine rasche Aufeinanderfolge von Funken (etwa 500000 in einer Stunde), welche durch eine Inductionsspirale erhalten waren, reines und trockenes Sauerstoffgas in Ozon verwandeln; doch bildet sich nur so viel, dass in einer Stunde etwa 1 Milligramm Jod dadurch aus Jodkaliumlösung abgeschieden ward.

Das Ozon entsteht, wie Schönbein zuerst zeigte, auch unter Einfluss des galvanischen Stromes beim Zersetzen von Wasser. Wenn man reines Wasser, oder besser Wasser, dem $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{3}$ reiner Schwefelsäure beigemengt ist, der Elektrolyse mittelst einer kräftigen Bunsen'schen oder Grove'schen Batterie unterwirft, unter Anwendung von Gold oder Platin als positive Elektrode, so zeigt, wenn man die Gase gesondert auffängt, das sich entwickelnde Sauerstoffgas den Geruch des Ozons, während der Wasserstoff nicht den geringsten Geruch zeigt; lässt man die Gase von beiden Polen zusammentreten, so zeigt auch das Knallgas den Ozongeruch, und dieser Geruch zeigt sich nicht bloß während der Elektrolyse selbst, sondern bleibt dem Gase auch bei längerem Aufbewahren.

Die Bildung des Ozons durch die Zerlegung des Wassers mittelst des galvanischen Stroms erfolgt nicht jedesmal, sondern sie ist abhängig von der Beschaffenheit und der Natur der positiven Elektrode, von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit und von der Temperatur der Elektrode wie der Flüssigkeit.

Die Ozonbildung findet nur dann statt, wenn die positive Elektrode von Gold oder Platin, und wenn ihre Oberfläche rein ist; ist der positive Pol von einem oxydirbaren Metalle, selbst von Silber, oder ist er von Kohle, so zeigt sich kein Ozon.

Die elektrolytische Flüssigkeit kann reines destillirtes Wasser seyn, oder sie kann auch reine Schwefelsäure, reine Salpetersäure oder reine Phosphorsäure oder Chromsäure enthalten, oder sie kann eine Lösung enthalten von reinem schwefelsaurem Kali oder Natron, von salpetersaurem Kali oder Natron, von phosphorsauren Natron und wahrscheinlich von verschiedenen anderen Salzen. Es bildet sich dagegen kein Ozon, wenn die Flüssigkeit Substanzen enthält, die Sauerstoff aufnehmen können, wie Salzsäure, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff oder Verbindungen von Metallen mit Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, unreine Salpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide, schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnoxidulsalze, Zinnchlorür oder überhaupt Substanzen, die im Stande sind, sich noch mit Sauerstoff leicht zu verbinden. Selbst wenn nur geringe Menge dieser Substanzen in der Flüssigkeit gelöst, oder wenn ungelöste oxydirbare Substanzen, wie Kohle, Eisenfeile in der Flüssigkeit suspendirt sind, so bildet sich durchaus kein Ozon. Auch wenn die elektrolytische Flüssigkeit oder die Elektrode erwärmt ist, zeigt sich der Geruch des Ozons nicht.

Am meisten Ozon bildet sich bei der Elektrolyse von Schwefelsäure haltender Chromsäure, hier konnte auf 10 Liter Knallgas 1 Milligramm Ozon erhalten werden; bei der Elektrolyse von Wasser, wel-

ches nur Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$) enthielt, war in 150 Liter Knallgas nur 1 Milligramm Ozon oder hydrogenige Säure H_2O_2 . (Baumert).

Die Menge des vermittelst der galvanischen Säule gebildeten Ozons ist daher verhältnissmäßig zum unveränderten Sauerstoff immer gering, so dass beim Schütteln dieses Sauerstoffs mit Jodkaliumlösung sein Volumen sich nur sehr unbedeutend und unmerkbar verringert.

Das Ozon bildet sich auch auf rein chemischem Wege, wie es zuerst Schönbein gefunden hat; so, nach seinen Angaben, bei langsamen Verbrennungen, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen; es begünstigt seinerseits natürlich umgekehrt die weitere Oxydation wesentlich. Manche Körper wenigstens, scheint es, verwandeln den Sauerstoff zuerst in Ozon, um sich damit zu verbinden. Da das chemische Ozon nur bei Gegenwart von feuchtem Sauerstoff entsteht, so ist es möglicherweise auch Wasserstoffhyperoxyd: H_2O_2 .

Ozon kann besonders durch Einwirkung von Phosphor auf feuchte atmosphärische Luft erhalten werden. Werden Phosphorstangen mit ganz reiner Oberfläche auf den Boden einer grossen Flasche, am besten z. B. eines Schwefelsäureballons gelegt, und dann mit Wasser von 20—30° so weit bedeckt, dass nur ein Theil des Phosphors im Wasser liegt, während ein Theil der Oberfläche desselben noch mit der Luft in Berührung ist, so fängt der Phosphor bald an zu rauchen und im Dunkeln zu leuchten; es zeigt sich, besonders schnell wenn zuweilen geschüttelt wird, um neue Flächen des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen, bald der penetrante Geruch des Ozons, der wesentlich verschieden ist vom Knoblauchgeruch des Phosphors. Nach 12 Stunden ist die Luft hinlänglich mit Ozon beladen, der Kolben wird dann umgekehrt, um Phosphor und das saure Wasser zu entfernen und die Flasche noch einige Mal mit Wasser durchgeschüttelt, um alle phosphorige Säure und Phosphorsäure fortzunehmen, worauf dann ozonhaltige Luft zurückbleibt.

Nach Marignac kann man Ozon auch so darstellen, dass man in eine Glasröhre von etwa 1 Meter Länge mehrere reine Phosphorstücke legt, und dann etwas feuchte Luft langsam hindurchleitet und das austretende Gas mit Wasser wiederholt wäscht. Die Ozonbildung ist um so lebhafter, je rascher der Phosphor verdampft.

Bei der Bildung des Ozons kommen nun die Bestandtheile der Atmosphäre, in welcher sich Ozon bilden soll, und die Temperatur in Betracht.

Ozon bildet sich mittelst Phosphor nur in einer feuchten, verdünnten Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei mittlerer aber nicht zu niedriger Temperatur. Die Gegenwart von Sauerstoff ist natürlich notwendig; lässt man atmosphärische Luft zuerst über glühendes metallisches Kupfer streichen, so wird sich nachher in derselben nur dann noch Ozon bilden, wenn sie noch etwas Sauerstoff enthält, hat das Kupfer den Sauerstoff vollständig entzogen, so bildet sich auch kein Ozon mehr.

Die Gegenwart von Stickstoff ist dagegen natürlich nicht notwendig, wie Schönbein es früher glaubte; nimmt man ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff mit 4 Vol. Kohlensäure oder Wasserstoff, so erfolgt die Ozonbildung sehr leicht; aber nicht in reinem Wasserstoff oder in reinem Kohlensäuregas. In einem Gemenge von Sauerstoff und Was-

Sauerstoff ist die Ozonbildung sehr lebhaft; der Phosphor leuchtet sehr stark; er erhitzt sich nach und nach, und seine Temperatur kann leicht bis zum Entzünden steigen, wodurch sich dann das Knallgas natürlich auch entzünden würde.

In reinem Sauerstoffgas von gewöhnlichem Atmosphärendruck und bei gewöhnlicher Temperatur bildet Phosphor bei Gegenwart von Wasser kein Ozon, so wie man aber das Gas auf $24 - 30^{\circ}$ erwärmt, so zeigt sich alsbald das Leuchten des Phosphors und dann fängt auch sogleich die Bildung von Ozon an, und bei $+ 36^{\circ}$ ist diese sehr lebhaft. Nimmt man den Sauerstoff von gewöhnlicher Temperatur und verdünnt ihn unter der Luftpumpe, bis das Volum etwa auf das Vierfache sich vermehrt hat, so tritt, wie in der atmosphärischen Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Leuchten und alsbald die Ozonbildung ein.

Bei 0° findet auch im verdünnten Sauerstoff ohne besondere Einflüsse keine Ozonbildung statt, sogleich aber bei Einwirkung von Elektrizität wenn man z. B. den Phosphor in eine elektrische Atmosphäre bringt, indem er auf einer passenden Unterlage, die mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht, in die Nähe eines geladenen Conductors einer Elektrisirmaschine gebracht wird; es zeigt sich dann selbst unter 0° sogleich das Leuchten und dabei wieder die Ozonbildung. Bringt man Phosphor in Berührung mit Platinschwamm oder Platinmoor oder mit schwammigem Silber, so tritt die Ozonbildung und das Leuchten des Phosphors selbst schon bei $- 5^{\circ}$ bis $- 6^{\circ}$ ein.

In ganz trockener Luft findet mittelst Phosphors nur eine schwache Ozonbildung statt; indem derselbe sich schnell mit einer festen Oxydschicht bedeckt, die die weitere Wirkung des Sauerstoffs verhindert, hört die Ozonbildung bald auf.

Manche fremde Körper können, selbst wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, die Ozonbildung in Luft durch Phosphor ganz verhindern, so salpetrige Säure, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, überhaupt oxydirbare Körper. Es ist ja schon längst bekannt, dass dieselben Gase auch das Leuchten des Phosphors in Luft verhindern.

Ebenso ist es eine längst bekannte, aber nicht erklärte Thatsache, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck nicht leuchtet, und dass das Leuchten erst bei Verdünnung, sey es durch Verminderung des Drucks, sey es durch Hinzufügung eines indifferenter Gases, eintritt; demnach scheint allerdings ein Zusammenhang zwischen dem Leuchten des Phosphors und der Ozonbildung stattzufinden; denn alle dieselben Umstände, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, hindern auch die Bildung von Ozon, und die Ozonbildung zeigt sich, nach Schönbein, sogleich, wenn der Phosphor angefangen hat zu leuchten, und um so stärker, je stärker er leuchtet. Eine Ursache dieses Zusammenhangs oder worin dieser besteht, wissen wir freilich nicht.

Das mittelst Phosphor dargestellte Ozon muss durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von den Dämpfen des Phosphors und der phosphorigen Säure befreit werden. Man kann auch noch ein Stück kohlen-saures Ammoniak in eine solche Atmosphäre bringen, bis die Luft ammoniakalisch reagirt; wird sie dann mit Wasser gewaschen, so zeigt sie noch alle Eigenschaften des Ozons; die dem Ozon zugeschriebenen Wirkungen konnten also nicht, wie man früher behauptet hat, durch

geringe Mengen Phosphorsäure und phosphoriger Säure bedingt seyn.

Nach Schönbein's Angaben konnte er mittelst 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. Sauerstoff in Ozon verwandeln; nach einer früheren Angabe konnte er mit 1 Grm. Phosphor durch Schütteln mit Luft und Indiglösung 660 Grm. dieser Lösung entfärben, welche Menge nach seiner Angabe 20 Grm. guten Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe würde erfordert haben. Die 660 Grm. Indiglösung brauchten bei Zusatz von Salzsäure 1,1 Grm. chloresaures Kali zur Entfärbung, in welcher Menge 0,43 Grm. Sauerstoff enthalten ist; 1 Grm. Phosphor musste also 0,43 Grm. Ozonsauerstoff gebildet haben (Schönbein). Durch Schütteln der ozonhaltenden Luft von zwei Schwefelsäureballons mit einer Lösung von 5 Grm. Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) konnte Schönbein dieses vollständig in Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) verwandeln.

Durch Aufhängen eines Silberblättchens in mit ozonisirter Luft gefüllte Ballons konnte er diese in 4 — 5 Stunden entozonisiren, und im Laufe von einigen Wochen so 10 und selbst über 20 Gramme Silberhyperoxyd darstellen.

Ozon entsteht auch wahrscheinlich bei langsamer Verbrennung des reinen Aethers. Wird in eine große lufthaltende Flasche etwas Aether gebracht und umgeschüttelt, um die Luft mit Aetherdampf zu sättigen, und wird dann in das Gemenge eine mäßig erwärmte Platindrahtspirale gebracht, so zeigt sich an dieser im Dunkeln bald ein leichter bläulicher Schein, die Spirale leuchtet hier ähnlich wie Phosphor, ohne zu glühen. Der Aether verhrennt dabei langsam, und die Luft zeigt jetzt den Geruch und alle chemische Eigenschaften einer ozonhaltenden Atmosphäre; es zeigt sich hier jedoch der Unterschied, dass der Geruch des Ozons beim Waschen mit Wasser eher verschwindet, und dass Platin in dieser Atmosphäre indifferent bleibt, statt sich elektronegativ zu polarisiren; wie Schönbein annimmt, hängt dies möglicherweise davon ab, dass in dieser Atmosphäre neben Ozon vielleicht Aldehyd oder ein anderes Oxydationsproduct des Aethers ist, welches die negative Polarisation des Ozons neutralisirt.

Das Ozon bildet sich, nach Schönbein's Angaben, auch beim Verbrennen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und ähnlichen Gasen; an der Spitze dieser Flammen erleidet Jodkaliumkleister wenigstens dieselbe Veränderung wie durch Ozon; wenn nun Schönbein daraus die Möglichkeit folgert, dass die oxydirende Wirkung der Spitze der Löthrohrflamme durch das an der Spitze der Flamme zuerst sich bildende Ozon hervorgebracht und bedingt werde, so ist dies wohl zu weit gegangen, wir können uns die Oxydation hier durch den heißen Sauerstoff auch ohne Ozon wohl erklären.

Ozon bildet sich, nach Schönbein's Ansichten, wahrscheinlich bei allen oder bei fast allen langsamen Verbrennungsprocessen, so beim Athmen, beim Verwesen stickstofffreier und stickstoffhaltender Körper; er hält es namentlich für möglich, dass das Leuchten von faulem Holz mit Ozonbildung zusammenhänge, dass überhaupt in der Regel die Oxydation bei niederer Temperatur von Ozonbildung begleitet ist, welches Ozon seinerseits die Oxydation wieder begünstige, dass der Bildung von salpetersauren Salzen bei Verwesung stickstoffhaltender Substanzen Ozonbildung vorausgehe, und das Ozon erst die Salpeterbildung veranlasse. So lange dies nur Vermuthungen und Behauptungen

sind, ohne wirkliche zuverlässige Beobachtungen und Thatsachen, haben sie nur untergeordneten Werth; es verdient jedoch dieser Gegenstand alle Beachtung.

Das Ozon ist besonders ausgezeichnet durch seinen eigenthümlichen Geruch, der sich an der Elektrisirmaschine, sowie nach Blitzschlägen bemerkbar macht; Luft, welche nur $\frac{1}{1000000}$ Ozon enthält, soll den Geruch noch in merkbarem Grade zeigen. Daraus ergibt sich, wie wenig Ozon unsere gewöhnliche Atmosphäre enthält. Wird ozonhaltende Luft auf 250—300° erhitzt, so wird das Ozon vollständig zerstört, und aller Ozongeruch verschwindet. Sehr charakteristisch ist die Eigenschaft des Ozons, Metalle negativ zu polarisiren, besonders Platin und Gold, weniger Kupfer, vielleicht auch Silber. Eine ozonhaltende Atmosphäre verhält sich ebenso wie eine Luft, die etwas Chlor oder Brom enthält. Taucht man einen Streifen von Gold oder von Platin in eine Ozonatmosphäre, so zeigt das Metall sich oft in wenigen Sekunden negativ polarisirt, d. h. es hat die Eigenschaft erhalten, mit einem gewöhnlichen Gold- oder Platinblech in reines oder saures Wasser getaucht, einen Strom zu erregen, zu welchem das in Ozon getauchte und negativ polarisirte Metall sich als Kathode verhält; wird das galvanische Element mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so findet eine Ablenkung der Nadel im negativen Sinne statt, welche Ablenkung, selbst wenn der Metallstreifen nur 5 Sekunden in der Ozonatmosphäre war, zuweilen so stark ist, dass die Nadel ganz im Kreise herum getrieben wird.

Die Polarisation von Platin und Gold erfolgt leicht, wenn man die reinen Metallstreifen bei gewöhnlicher Temperatur der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahts, der mit dem ersten Conductor einer wirklichen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, auf die Entfernung von etwa 1 Zoll gegenüber hält, und ebenso wenn man ihn in ozonhaltenden Sauerstoff bringt, der durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wird.

Wird feuchter Phosphor in eine lufthaltende Flasche gebracht, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald der eigenthümliche bekannte Knoblauchgeruch, ein Geruch, der wesentlich verschieden von dem des Ozon ist. Taucht man in den Ballon, sobald der Knoblauchgeruch sich hinlänglich stark zeigt, einen Gold- oder Platinstreifen, so wird dieser jetzt positiv polarisirt. Ist die Temperatur der Luft hierbei 0° oder wenige Grade darüber, so bleibt diese positive Polarisation wenigstens einige Zeit gleich. Ist die Temperatur der Luft etwas höher, etwa 12° bis 16°, so nimmt die positive Polarisation der Metalle bald ab, und zeigt in kurzer Zeit den Volta'schen Indifferenzpunkt, bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern wird bald und sehr merkbar elektronegativ. Dabei ändert sich zugleich der Geruch der Luft, indem mit der negativen Polarität an die Stelle des Knoblauchgeruchs auch der eigenthümliche Ozongeruch tritt, der vollkommen identisch mit dem ist, wie er sich bei dem auf elektrischem Wege gebildeten Ozon zeigt.

Damit Platin- und Goldblech sich in ozonhaltender Atmosphäre polarisiren, müssen die Oberflächen vollkommen rein seyn und die gewöhnliche Temperatur haben, die dünnste Feuchtigkeitsschicht hindert die Polarisation, heißes Gold- und Platinblech polarisiren sich auch nicht, und zerstören sogar den Ozongeruch.

Im Ozon negativ polarisirtes Metallblech verliert diese Polarisation

an der Luft langsam; wird es in Wasserstoffgas getaucht, so wird es schnell depolarisirt, bei längerem Eintauchen sogar positiv polarisirt.

Die Eigenschaft des Ozons, Gold und Platin in bemerkbarer Weise negativ zu polarisiren, dient uns als Erkennungsmittel für Ozon; wie angegeben besitzt die durch langsames Verbrennen von Aether erhaltene Atmosphäre diese Eigenschaft nicht; ob nur durch Beimengung eines elektrisch entgegengesetzten Körpers oder aus anderen Ursachen ist nicht erwiesen.

Das Ozon soll nach Osann's zweifelhafter Angabe etwas leichter seyn als gewöhnlicher Sauerstoff; ein Cubikcentimeter wiegt, nach Osann, nur 0,0013 Gramme, während 1 Cubikcentimeter gewöhnlicher Sauerstoff nach vielfachen Versuchen 0,0014 wiegt; ein einzelner in jeder Beziehung sehr unvollkommener Versuch kann schon deswegen gar nicht in Betracht kommen, weil Osann glaubt, Ozon durch Erhitzen von Bleihyperoxyd erhalten zu haben, während nach allen anderen Erfahrungen Ozon bei höherer Temperatur zerstört wird.

Das Ozon hat in vieler Hinsicht mit den Halogenen, namentlich mit dem Chlor, große Aehnlichkeit, auch darin, dass es, nach Schönbein, in größerer Menge eingeathmet, giftig wirkt, zunächst wahrscheinlich catarrhalische Affectionen veranlasst, ja man will bemerkt haben, dass wenn die atmosphärische Luft ozonreicher ist, sich auch häufiger catarrhalische Krankheiten zeigen.

Ozon wird nicht von Wasser, noch von kaustischem Ammoniak, von Barytwasser, von Schwefelsäure, oder von trockenem Chlorcalcium absorbt.

Das Ozon zeichnet sich besonders durch seine energisch oxydirenden Wirkungen aus; es oxydirt viele Körper, die sich gegen gewöhnlichen Sauerstoff bei mittlerer Temperatur indifferent verhalten, augenblicklich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und es bilden sich hier oft höhere Oxyde, als sie sonst bei Oxydation des Körpers mit freiem Sauerstoff entstehen; diese oxydirende Wirkung durch Ozon zeigt sich häufig noch energischer im directen Sonnenlicht als im Tageslicht. In allen Fällen, wo eine Ozon haltende Atmosphäre mit einem oxydirbaren Körper zusammenkommt; verschwindet daher schnell der Geruch des Ozons unter Oxydation dieses Körpers. Die große Neigung des Ozons, andere Körper zu oxydiren, ist natürlich die Ursache, dass freies Ozon sich nicht lange in der Atmosphäre halten kann, ebenso wenig wie Chlor oder andere Körper, die schon bei gewöhnlicher Temperatur großes Vereinigungsstreben zeigen. Die Oekonomie der Natur macht es nothwendig, dass der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft in einem Zustande ist, in welchen er sich nicht so leicht mit anderen Körpern verbindet, weil er sonst schnell aufgezehrt seyn würde.

Es ist sehr möglich, wie Schönbein angiebt, dass wie bei langsamen Verbrennungen, so auch in den Fällen, wo wir die Oxydation dem *status nascens* zuschreiben, eine Ozonbildung und Oxydation durch Ozon im Spiele ist; es ist möglich, dass auch in anderen Fällen, wo wir sehen, dass der sogenannte *status nascens* eigenthümliche Erscheinungen hervorbringt und Verbindungen von solchen Körpern veranlasst, die sonst sich direct nicht verbinden, die Ursache hier in allotropischen Modificationen des einen oder des anderen der Körper liegt.

Alle oxydirbaren Körper nehmen aus einer ozonhaltenden Atmosphäre das Ozon vollständig fort, der Ozongeruch verschwindet und

es haben sich Oxyde gebildet. Phosphor wird dabei nach und nach zu Phosphorsäure oxydirt, Arsen und arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff werden zu Schwefelsäure. Kohle absorbirt das Ozon sehr rasch und vollständig; es ist nicht angegeben, ob sich hier Kohlensäure oder ein anderes Product bildet.

Wird mit einer Jodlösung getränktes Papier einer ozonhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, so bleicht es sich schnell, es reagirt aber nicht sauer, und wird in Berührung mit oxydablen Körpern sogleich wieder braun, so durch Phosphor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Jodwasserstoff, dann durch Metalle wie Zink, Zinn u. s. w., durch leicht höher oxydirbare Metalloxyde, Zinnoxydul, Bleioxyd, dann durch Schwefelblei und ähnliche Verbindungen.

Wird Bromwasser mit Ozon geschüttelt, so wird die Flüssigkeit wasserhell, reagirt nicht sauer und bleicht leicht Lackmus und Indigo.

Chlorwasser verhält sich ähnlich wie Bromwasser. Der Umstand, dass das Product nicht sauer reagirt, und die Aehnlichkeit des Ozens mit Chlor, Brom und Jod veranlasst Schönbein zu der Annahme, dass sich hierbei eine Verbindung von Ozon mit einem der Halogene bilde, analog den Verbindungen derselben unter einander.

Wird Kalilauge mit Ozon geschüttelt, so absorbirt sie dasselbe, es bildet sich, nach Schönbein, ein Hyperoxyd, und nach ihm hat die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, nach der Neutralisation mit Schwefelsäure, Jodkaliumkleister zu bläuen, Indigo, Lackmus und andere Farbstoffe zu zerstören. Untersalpetersäure wird durch Ozon sogleich zu Salpetersäure; indem Schönbein das Ozon als Wasserstoffhyperoxyd betrachtete, nahm er an, dass Untersalpetersäure (NO_2) sich einfach mit Ozon (HO_2) zu Salpetersäure (nach ihm $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$) vereinige.

Bei Gegenwart von starken Basen, wie Kalihydrat, Kalkmilch und dergl., wird das reine Stickstoffgas der Atmosphäre durch Ozon zu Salpetersäure oxydirt; indem Schönbein 3000 Liter ozonisirte Luft mit Kalkmilch schüttelte, konnte er 5 Grm. Salpeter darstellen. Wenn diese Menge auch verhältnissmäßig gering ist, so zeigt sie unzweifelhaft die Möglichkeit der Salpeterbildung ohne Mitwirkung des Stickstoffs thierischer Substanzen, wobei man sich der noch unerklärten Salpeterbildung an manchen Localitäten, so in den Salpeterhöhlen Ceylons erinnert. Wenn sich nun auch, nach seinen Versuchen, ohne thierischen Stickstoff Salpeter bilden kann, so fragt sich doch, ob Schönbein das Recht hat, umgekehrt zu folgern, dass bei der Salpeterbildung und bei der Verwesung überhaupt sich immer zuerst Ozon bilde, und dass dieses sowohl die Salpeterbildung aus dem Stickstoff der Atmosphäre wie aus den thierischen Substanzen veranlasse.

Die Ursache, dass Heller im kohlen sauren Kali, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, Salpetersäure fand, liegt, nach Schönbein, auch darin, dass sich diese Säure unter Einfluss der Base und des atmosphärischen Ozens erst gebildet hat.

Durch Elektrolyse von Wasser mit Schwefelsäure und Chromsäure bildet sich, obgleich seine absolute Menge gering ist, doch so viel Ozon, dass es mit Ammoniak weisse Nebel von salpetersaurem Ammoniak bildet (Baumert).

Chlorkalium wird von Ozon unter Abscheidung von Chlor und Bildung von Aetzkali zersetzt (Baumert).

Wird eine Lösung von Chlorkalium mit so viel Schwefelsäure

versetzt, dass gerade alle Salzsäure frei wird, also auf 3 Thle. Chlorkalium 2 Thle. Schwefelsäurehydrat, so bildet sich bei der Elektrolyse dieser Flüssigkeit unter Einfluss des ozonisirten Sauerstoffs zuerst Chlorsäure und bei fortgesetzter Einwirkung Ueberschlorsäure, die beim Verdampfen in Verbindung mit Kali sich abscheidet (Kolbe).

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Jodkaliums gegen Ozon. Geschmolzenes wasserfreies Jodkalium absorhirt nach Fremy und Becquerel, das Ozon nicht, und wird auch nicht dadurch zersetzt, so wie aber selbst die geringste Menge Feuchtigkeit hinzukommt, so scheidet sich gleich unter Bräunung Jod ab, und bei Gegenwart von Stärkemehl bildet sich blaues Jodstärkemehl. Wegen dieser Reaction hat Schönbein den Jodkaliumkleister, einen dünnen Stärkemehlkleister mit Jodkaliumlösung versetzt, als Reagens auf Ozon gebraucht, namentlich in der Form von Reagenspapier, indem er mit diesem Jodkaliumkleister Papier überzieht. Bei Gegenwart von Ozon wird dieses Papier sogleich durch Bildung von Jodstärkemehl blau. Man hat diese Bläuung der Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure oder anderen Säuredämpfen der Atmosphäre zugeschrieben; Schönbein hat aber gezeigt, dass reines Jodkalium, welches ganz frei ist von jodsaurem Kali bei Zusatz verdünnter Säuren, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure, Stärkemehl nicht bläut, und dass es selbst bei Einwirkung von reinen Salpetersäuredämpfen Stärkemehl nicht so bläut, wie Ozon. Das Jodkalium enthält aber, nach Schönbein, sehr häufig eine Spur von jodsaurem Kali, und dies ist immer der Fall, wenn es an der Luft geschmolzen war; wird daher krystallisirtes Jodkalium, welches bei Zusatz von verdünnter Säure Stärkemehl nicht bläut, nur an der Luft geschmolzen, so wird es jetzt diese blaue Färbung zeigen; ähnlich verhalten sich, nach Schönbein, Jodzink und Jodeisen unter Einwirkung des atmosphärischen Ozons; es ist hier jedoch möglich, dass schon gewöhnlicher Sauerstoff (O_2) in der Hitze diese Oxydation bewirkt.

Dass die Bildung von Jodstärkemehl bei Einwirkung von Ozon, welches mittelst Electricität dargestellt ist, nicht der zersetzenden Einwirkung des elektrischen Stromes selbst auf das Jodkalium zuzuschreiben sey, haben Fremy und Becquerel nachgewiesen, denn nach ihren Versuchen wird Jodkalium in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Wasserstoff durch den elektrischen Funken nicht zersetzt.

Die Wirkung des Ozons auf Jodkalium ist wieder rein oxydirend; indem das feuchte oder gelöste Salz in Ozon sich augenblicklich oxydirt, wird es schwach bräunlich durch Abscheidung von wenig Jod; indem sich nämlich zuerst etwas jodsaures Kali bildet, zersetzt sich dieses durch den Ueberschuss von Jodkalium, und unter Einfluss der Kohlensäure der Luft scheidet sich etwas Jod ab. Bei fortgesetzter Einwirkung des Ozons wird das Jodkalium weiter oxydirt, und man erhält zuletzt neben wenig freiem Jod ein Gemenge von jodsaurem Kali mit wenig kohlsaurem Kali (Marignac. Schönbein).

Nach Baumert zersetzt das Ozon das Jodkalium unter Bildung von Aetzkali und Abscheidung von Jod; diese letzteren beiden wirken wieder auf einander unter Bildung von jodsaurem Kali und Jodkalium, welches letztere durch weitere Einwirkung von Ozon wieder zersetzt wird; wird das so erhaltene Gemenge von jodsaurem Kali und Jodkalium mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine Quantität Jod ab, die dem Sauerstoff, welcher in dem angewandten Ozon (HO_3) mehr als in

dem durch Zersetzung desselben resultirendem Wasser enthalten ist, äquivalent ist, nämlich 2 Aeq.; hierauf hat Baumert eine Methode gegründet, die Zusammensetzung der Ozons zu ermitteln¹⁾.

Die Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon erfolgt namentlich auch viel schneller im Sonnenlicht als im Tageslicht, aber bei länger fort-dauernder Einwirkung des Lichts wird der durch Einwirkung von Ozon gebläute Jodkaliumkleister wieder entfärbt; bei erneuter Einwirkung von Ozon wird er wieder blau, am Licht wieder entfärbt und so einige Zeit abwechselnd fort, bis zuletzt das gebleichte Jodstärkemehl im Ozon nicht mehr blau wird, wahrscheinlich durch vollständige Oxydation des Jodkaliums zu jodsaurem Kali, oder wie Schönbein meint, durch Verwandlung der Stärke, was durch Zusatz von neuer Stärke hätte geprüft werden können.

Feuchtes oder gelöstes Jodkalium kann, weil es Ozon sogleich absorbiert, benutzt werden, um dieses von gewöhnlichem Sauerstoff zu trennen, und da Jodkaliumkleister sich in einer ozonhaltenden Atmosphäre bei gleich lang dauernder Einwirkung um so tiefer färbt, je größer der Ozongehalt ist, so wollen Schönbein und Osann hierdurch auch den relativen Gehalt der Luft an Ozon bestimmen, indem sie sich zuerst eine Farbenscala darstellen. Andere Jodmetalle verhalten sich wie Jodkalium.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wird in Ozon schnell zu Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz); hängt man die ganzen Krystalle des gelben Salzes in die Ozonatmosphäre, so werden sie von Aussen nach Innen allmählig roth. Ebenso bildet sich beim Schütteln der Lösung des gelben Salzes mit Ozon das rothe Salz. Schönbein konnte durch die ozonisirte Luft von 2 Schwefelsäureballons, in denen die Luft 12 Stunden mit Phosphor in Berührung gewesen war, 5 Grm. gelbes Blutlaugensalz vollständig in rothes verwandeln. Metalle wie Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber werden augenblicklich durch Ozon oxydirt, und zerstören dadurch den Geruch des Ozons; dieses lässt sich daher auf elektrolytischem Wege nicht erhalten, wenn man eines der genannten Metalle als Elektrode anwendet oder nur in das zu elektrolysirende Wasser bringt. Hierbei gehen die Metalle meistens in die höchsten Oxyde, die sie bilden können, über.

Nicht alle Metalle werden hierbei gleich schnell oxydirt, so oxydirt sich namentlich Arsenmetall ungleich schneller als Antimonmetall, und man kann daher Ozon anwenden, um beide Metalle von einander zu unterscheiden. Wird ein Metallspiegel von Arsen in eine stark ozonisirte Atmosphäre getaucht, so wird der Fleck schon in einigen Minuten unsichtbar, einen sauren Fleck von Arsensäure hinterlassend. Antimonflecken verschwinden ungleich langsamer, die Oxydation erfordert mehrere Tage, und wenn der Spiegel etwas cohärenter ist, erfolgt sie selbst in Wochen noch nicht ganz; es bildet sich hierbei meistens Antimonoxyd. Die Reaction ist die gleiche bei auf elektrischem wie auf chemischem Wege dargestelltem Ozon (Schönbein). Das Verfahren von Cottreau, durch in feuchter Luft verdampfenden Phosphor Antimon und Arsen zu unterscheiden, beruht immer auf der Bildung von Ozon.

Trockenes oder mit Wasser bedecktes Quecksilber absorbiert das Ozon nicht, wird es aber etwas befeuchtet, so nimmt es das Ozon leicht

¹⁾ Annal. der Phys. und Chem. LXXXIX, S. 38.

auf, es wird auf der Oberfläche gelblich, wie schon van Marum beim Elektrisiren des feuchten Quecksilbers in reinem Sauerstoff bemerkte. Hiermit hängt vielleicht die Erscheinung zusammen, dass Quecksilber in gut verschlossenen lufthaltenden Gläsern bei wiederholter Einwirkung von Sonnenlicht sich nach und nach mit einer röthlichgelben Oxydhaut bedeckt.

Feuchtes Silber sowohl in schwammigem Zustand durch Reduction von Silber auf nassem Wege, oder durch Erhitzen von essigsauerm Silberoxyd erhalten, wie auch als Silberblech angewendet, absorbirt das Ozon leicht, und verwandelt sich auf der Oberfläche in braunes Silberhyperoxyd. Schönbein konnte in mit Phosphor ozonisirter Luft in einigen Wochen 20 Grm. Silberhyperoxyd darstellen und fand seine Zusammensetzung zu AgO_2 (87 Thle. Silber, 13 Thle. Sauerstoff). Die Absorption des Ozons durch Silber kann auch benutzt werden, um Ozon von gewöhnlichem Sauerstoff zu trennen.

Platin und Gold oxydiren sich im Ozon nicht, sondern werden darin nur negativ polarisirt.

Auch leichter oxydirbare Metalloxyde wie Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinnoxydul u. s. w., wie fast alle nicht leicht höher oxydirbare, wie Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w., werden durch Ozon höher oxydirt und in Hyperoxyde verwandelt.

Wird eine Lösung von salpetersauerm oder schwefelsauerm Manganoxydul mit ozonhaltender Luft geschüttelt, so bildet sich bald braunes Hyperoxydhydrat.

Mit einer Mangansalzlösung getränktes Papier wird in Luft, die durch Phosphor ozonisirt ist, wie im elektrischen Lichtbüschel und überhaupt in ozonhaltender Luft braun. Bei Einwirkung von schwefliger Säure oder von salpetriger Säure wird das braune Hyperoxyd wieder zu farblosem Oxydulsalz reducirt. Manganoxydulsalzlösung lässt sich daher zu einer sympathetischen Dinte gebrauchen, indem die für sich farblosen Schriftzüge in Ozon braun werden, durch schweflige oder salpetrige Säure aber schnell wieder verschwinden. Aber auch schon an der Luft bleichen die Schriftzüge allmählig ab und verschwinden endlich, wahrscheinlich weil das Papier hier desoxydirend wirkt. — Die braune Färbung zeigt sich noch bei sehr großer Verdünnung der Mangansalzlösung. Nach Schönbein zeigt sie sich z. B. noch, wenn das Papier mit einer verdünnten Lösung von manganhaltendem Zinkvitriol getränkt wird, der nur $\frac{1}{1000}$ Mangan enthält.

Wird Phosphor zur Bildung von Ozon statt mit Wasser, mit der Lösung von einem Manganoxydulsalz zusammengebracht, so wird diese schön colombinroth, indem sich nach Schönbein's Angabe hier Uebermangansäure bildet.

Fein vertheiltes Bleioxydhydrat wird durch Ozon zu braunem Hyperoxyd. Wird Bleioxydhydrat auf Papier gestrichen, oder dieses mit basisch essigsauerm Bleioxyd getränkt, so wird es in Ozon zuerst gelb, dann roth und zuletzt braun durch Bildung von Bleihyperoxyd. Ein zuerst in Bleilösung, dann in Schwefelwasserstoff getauchtes und dadurch geschwärztes Papier wird in Ozon unter Bildung von schwefelsauerm Bleioxyd gebleicht. Ebenso verhalten sich andere Metallsulfide, Schwefelkupfer, Schwefelarsen, Schwefelquecksilber.

Organische Körper oxydiren sich in Ozon außerordentlich leicht, und zerstören dadurch seinen Geruch, so Holz, Stroh, Stärkemehl, Hu-

mus, Weingeist und namentlich die Pflanzenfarbstoffe. Das Ozon zerstört namentlich auch Kautschuk, selbst den vulcanisirten (Baumert).

So wie das Ozon die Verwesung und langsame Verbrennung überhaupt, so soll es namentlich auch die Bildung von Aldehyd und Essigsäure aus Weingeist vermitteln. Wenn diese Angabe bis jetzt auch nur eine noch zu beweisende Vermuthung ist, so verdient jedenfalls das Verhalten auch der Essighefe gegen Luft untersucht zu werden, ob diese vielleicht die Fähigkeit hat, auf den Sauerstoff ozonisirend zu wirken, und dadurch die Oxydation des Weingeistes zu Essigsäure veranlasst.

Das Ozon bleicht Lackmus, ohne es vorher zu röthen und ohne es gelb zu färben; selbst Indigolösung wird durch Ozon entfärbt. Die Menge der entfärbten Indigolösung kann zur Messung der Ozonmenge dienen; Schönbein hat damit die bleichende Wirkung des ozonisirten Terpentinöls bestimmt (s. weiter unten).

Es ist bekannt, dass das Guajacharz der Officinen sich an der Luft nach und nach blau färbt; nach Schönbein ist dies eine Wirkung des atmosphärischen Ozons und die Bläuung tritt, nach ihm, schneller als an der atmosphärischen Luft, in künstlicher ozonhaltender Luft ein; er betrachtet diese Reaction als besonders charakteristisch für Ozon, er wendet daher Guajactinctur als Reagens darauf an. Zur Darstellung der Tinctur wird 1 Thl. Guajacharz in 30 Thln. Alkohol von 90 Grad gelöst; beim Gebrauch wird diese Lösung meistens noch verdünnt, indem man zu 1 Grm. Weingeist einige Tropfen der Lösung setzt. Diese Flüssigkeit wird in ozonhaltiger Luft schnell blau, sie verliert diese Farbe aber nach und nach an atmosphärischer Luft; von Neuem mit Ozon zusammengebracht, wird sie wieder blau und entfärbt sich auch, jedoch langsamer, wieder. Durch wiederholtes Färben und Entfärben verliert die Lösung endlich die Fähigkeit, durch Ozon wiederum gebläut zu werden. Die durch Ozon hervorgebrachte blaue Färbung der Guajactinctur wird auch durch Berührung mit manchen Metallen oder mit leicht oxydirbaren Stoffen wie Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Zinn, Zink, Kadmium, ebenso durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Eisenoxydulsalze u. s. w. aufgehoben.

Es giebt dagegen auch viele andere Körper, welche ähnlich wie Ozon die Guajactinctur blau färben, hierher gehören namentlich Untersalpetersäure, Chlor, Brom, die Hyperoxyde von Mangan und Blei, und die durch diese Körper gebläute Tinctur wird nach und nach von selbst wieder gelblich, durch neuen Zusatz derselben Körper aber wieder blau, dann wieder entfärbt und so abwechselnd, bis sie endlich durch weiteren Zusatz der Körper nicht mehr blau wird.

Es muss hier weiter noch sogleich erwähnt werden, dass auch die Metalle, Quecksilber, Silber, Gold und Platin (s. weiter unten) die Guajactinctur blau färben, dass diese Färbung namentlich auch noch entsteht durch Eisenchlorid, Kupferchlorid, durch saures chromsaures oder durch übermangansaures Kali, durch Ferridcyankalium, durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

Auch thierische Stoffe zeigen sich leicht oxydirbar durch Ozon, so Eiweiß, namentlich Blut; wird in eine ozonhaltende Flasche etwas dieser Körper gebracht, so verschwindet der Ozongeruch augenblicklich.

Alle diese Erscheinungen nun zeigen, dass das Ozon ein eigenthümlicher Körper ist, der in hohem Grade oxydirend wirkt. Da reiner Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt werden kann (Fremy und

Becquerel), und da bei seiner Einwirkung auf andere Körper nur Oxyde erhalten werden, da er beim Glühen auch wieder vollständig in Sauerstoff übergeht, so kann das Ozon nichts anders als Sauerstoff seyn, Sauerstoff, der in seinen Eigenschaften wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen ist, und dagegen große Aehnlichkeit mit Chlor einerseits, sowie andererseits mit den Hyperoxyden hat, also ein allotropischer Sauerstoff. Die Aehnlichkeit des Ozons mit Chlor zeigt sich darin, dass beide Gold und Platin sehr kräftig negativ polarisiren, dass beide sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod, mit Phosphor und mit Metallen verbinden, dass sie auf manche Körper besonders energisch oxydirend schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken, so oxydiren sie arsenige Säure zu Arsensäure, schwellige Säure zu Schwefelsäure; dass sie Schwefelwasserstoff und andere Wasserstoffverbindungen zersetzen unter Bindung des Wasserstoffs, sie zersetzen weiter Jod- und Bromkalium, Ferrocyanium; sie verwandeln manche Metalloxyde in Hyperoxyde, sie zerstören Pflanzenfarben, und beide erregen beim Einathmen catarrhalische Affectionen.

Das Ozon soll sich auch wie Chlor direct mit organischen Körpern vereinigen, so zeigt sich beim langsamen Verbrennen von Aether oder Weingeist in der Luft ein eigenthümlicher stechender Geruch (Lampensäure?); dieser soll, nach Schönbein's noch zu beweisender Angabe, davon herrühren, dass sich eine Verbindung von Ozon mit Aetherin bildet. Auch beim Zusammenbringen von ölbildendem Gas, aus Weingeist und Schwefelsäure, mit Ozon soll dieselbe Verbindung entstehen, die Schönbein auch Elaylozon nennt. Diese Verbindung ist ganz problematisch.

Früher meinte Schönbein, auch das Aldehyd ($C_4H_4O_2$) könne als Acetylozon (Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd identisch genommen) angesehen werden $= C_4H_3 + HO_2$; eine solche Zusammensetzung lässt sich wohl aus der Formel herausrechnen, es spricht aber das Verhalten des Aldehyds als eines leicht oxydirbaren Körpers sehr dagegen.

Auch mit den Hyperoxyden hat das Ozon in seinem chemischen Verhalten große Aehnlichkeit, und da diese häufig durch Einwirkung des Ozons entstehen, so ist Schönbein geneigt, sie für Ozonverbindungen anzusehen. Er nimmt aber dabei an, dass die Hyperoxyde einen Theil gewöhnlichen Sauerstoff in Verbindung enthalten; nur den Theil, den sie leichter abgeben, betrachtet er als Ozonsauerstoff, und bezeichnet ihn mit \ddot{O} ; Bleihyperoxyd PbO_2 bezeichnet er daher $PbO\ddot{O}$, Silberhyperoxyd $AgO_2 = AgO\ddot{O}$; Uebermangansäure, $Mn_2O_7 = 2(MnO_2) + 3\ddot{O}$; Salpetersäure wäre $NO_4\ddot{O}$; Chromsäure $Cr_2O_8 + 3\ddot{O}$. Nach dem jetzigen Stande unserer Erfahrungen liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass auch in den Verbindungen noch verschiedenartiger Sauerstoff enthalten seyn kann, dass in manchen Verbindungen der gewöhnliche Sauerstoff, in anderen Verbindungen Ozon-Sauerstoff enthalten sey, oder dass in einigen Verbindungen ein Theil des Sauerstoffs gewöhnlicher O ist, ein anderer als Ozon O_2 vorhanden sey.

Früher hatte Schönbein, das Ozon für Wasserstoffhyperoxyd nehmend, Salpetersäurehydrat $NO_3.HO$ als Untersalpetersäure-Ozon $NO_4 + HO_2$ bezeichnet, das Schwefelsäurehydrat als schwefligsaures Ozon $SO_2 + HO_2$. Osann hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass

der Ozon-Sauerstoff ein nur $\frac{3}{4}$ so großes Äquivalenten-Gewicht habe, als der gewöhnliche Sauerstoff, also $O = 100$, $\bar{O} = 75$. Zuerst leitete Osann ozonisirte Luft durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, er erhielt daraus einen gelblichen Niederschlag, der, nach ihm, 94,85 Proc. Blei in 100 Thln. enthält, während im gewöhnlichen Bleioxyd 92,16 Proc. Blei enthalten sind. — Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in überschüssigem Ammoniak scheidet sich beim Hindurchleiten von ozonisirter Luft ein schwarzer Niederschlag ab, der 97,3 Proc. Silber enthalten soll. In diesen beiden Verbindungen müsste danach auf 1 Aeq. Blei (1294) oder 1 Aeq. Silber (1350) nur 75 Ozon seyn. — Beim Glühen von Bleihyperoxyd erhielt Osann von 2,165 Grm. Bleihyperoxyd 0,0635 Grm. Sauerstoff, und berechnet nach diesem mangelhaften Versuch wieder die Äquivalentzahl des beim Glühen entweichenden Sauerstoffs zu 75. Danach wäre also bis jetzt fälschlich angenommen, dass im Bleihyperoxyd 1294 Grm. Blei auf 200 Grm. Sauerstoff enthalten sey; Osann nimmt nur 175 Grm. an. Es wird nicht leicht Jemand, auf Osann's vorliegende Versuche hin die bisherige Annahme über die Zusammensetzung des Bleihyperoxyds für falsch zu halten.

Schönbein hat das Silberhyperoxyd, welches bei Einwirkung ozonisirter Luft auf metallisches Silber entstanden war, als aus 87 Grm. Silber und 13 Grm. Sauerstoff bestehend gefunden, welche Zusammensetzung mit der gewöhnlichen Formel AgO_2 ($O = 100$) übereinstimmt.

Es ist früher erwähnt, dass durch Silber wie durch Jodkalium Ozon von Sauerstoff getrennt und dem Volum nach bestimmt werden kann. Schönbein benutzt weiter die Eigenschaft des Indigos, durch Ozon zerstört zu werden, um die Menge des ozonisirten Sauerstoffs in einer ozonhaltenden Atmosphäre mit einer titrirten Indigolösung dem Gewicht nach zu bestimmen. Gewöhnliche Indigolösung wird mit Wasser so weit verdünnt, dass die Lösung noch undurchsichtig blau erscheint; 100 Grm. dieser Lösung werden mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure versetzt, und bis zum Sieden erwärmt. Der erhitzten Flüssigkeit wird dann eine Lösung, welche $\frac{1}{100}$ chlorsaures Kali enthält, so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind nun zur Zerstörung von 100 Grm. Indigolösung z. B. 100 Milligramm. chlorsaures Kali, welche 39 Milligramm. Sauerstoff enthalten, verbraucht, so zerstört 1 Milligramm. Sauerstoff hier $\frac{100}{39} = 2,564$ Grm. Indigolösung. Zu dieser letzteren Menge der Indigolösung setzt man noch so viel Wasser, dass sie auf 10 Grm. verdünnt wird (also hier im Beispiel auf 2,564 Grm. Lösung $10 - 2,564 = 7,436$ Grm. Wasser), um eine Lösung zu erhalten, von der 10 Grm. durch 1 Milligramm. Sauerstoff gebleicht wird und dies ist die normale Probelösung. Man kann nun einen Theil dieser Flüssigkeit mit 9 Theilen Wasser noch verdünnen, um eine zweite Flüssigkeit zu erhalten, von der 10 Grm. schon durch $\frac{1}{10}$ Milligramm. Sauerstoff gebleicht werden.

Die titrirte Indigolösung kann nun zur Bestimmung des Ozongehalts in gasförmigem Zustande wie in Flüssigkeiten gebraucht werden, Soll z. B. in einem Ballon, in welchem die Luft mittelst Phosphor ozonisirt ist, das Ozon bestimmt werden, so wird von der Indigolösung in den Ballon gethan, die Luft einige Minuten damit durchgeschüttelt, darauf die Luft mittelst Jodkaliumkleister geprüft, ob sie noch Ozon

enthält, und Indigolösung zugesetzt, bis nach wiederholtem Schütteln zuletzt bei etwas erhöhter Temperatur das mit Jodkaliumkleister bestrichene Papier weiß bleibt. Es ist jetzt alles Ozon zerstört, und je 10 Grm. der verbrauchten Indigolösung entsprechen 1 Milligrm. Ozonsauerstoff.

Es giebt verschiedene Körper, die bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter Einfluss des Lichts die Eigenschaft erlangen, in hohem Grade oxydirend zu wirken; sie beladen sich mit Sauerstoff, ohne ihn aber sogleich selbst chemisch zu binden, sie geben diesen Sauerstoff leicht an andere oxydirbare Körper wieder ab; dieser Sauerstoff verhält sich also wie Ozon, wie erregter Sauerstoff; man kann diese mit solchem Sauerstoff beladene Körper daher als ozonisiert bezeichnen. Schönbein, der diese merkwürdige Eigenschaft einiger Körper entdeckt und untersucht hat, nennt sie »oxygenirte«, welcher Ausdruck, da er synonym ist mit oxydirt, hier nicht passend erscheint, denn es handelt sich hier um Körper, die, selbst nicht oxydirt, den eigenthümlich erregten Sauerstoff leicht auf andere Körper übertragen. Der durch diese Körper erregte Sauerstoff zeigt ganz die Reactionen des Ozons, er bläut Jodkaliumkleister und Guajactinctur, oxydirt Silber, Eisenoxydulsalz, Ferrocyankalium, Schwefelarsen, Schwefelblei, schweflige Säure, er bleicht Pflanzenfarbstoffe, namentlich auch Indigo, kurz, wirkt genau wie Ozon. Die Menge des so ozonisirten Sauerstoffs lässt sich daher auch leicht mit einer titrirten Indigosolution bestimmen.

Auffallend ist es, dass gerade viele selbst leicht oxydirbare Substanzen, wie Terpentinöl, Leinöl u. s. w., diese ozonisirende Wirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff ausüben, wobei sie sich auch nach und nach oxydiren, während man hätte erwarten sollen, dass sie den ozonisirten Sauerstoff selbst schnell binden würden. Auf welche Weise diese Körper dem Sauerstoff die leichte Verbindbarkeit des Ozons ertheilen, warum sie sich nicht selbst damit verbinden, ist durchaus noch unergründet. Wenn man hier die sogenannte katalytische Kraft ins Spiel bringen wollte, so ist dies eben nur ein Name, und sonst nichts; eine Erklärung ist dadurch natürlich nicht gegeben.

Quecksilber zeigt die Eigenschaft, mit etwas Wasser und Luft und mit Indigolösung oder anderen Farbstoffen geschüttelt, diese zu entfärben. Werden z. B. 200 Grm. Quecksilber in einer weißen Flasche mit 10 Grm. Wasser zusammengebracht, so werden Indigolösung, Abkochungen von Cochenille, von Blauholz, oder Lackmus, oder andere Pflanzenfarbstoffe, damit geschüttelt, namentlich unter Einwirkung des Sonnenlichts gebleicht. Das Quecksilber färbt auch beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, aber nur, wenn es rein ist, nicht wenn es ein leicht oxydirbares Metall wie Zink oder Blei enthält, in diesem Fall entfärbt es dagegen beim Schütteln die an der Luft gebläute Tinctur; diese Harzlösung ist daher, nach Schönbein, ein Reagens auf die Reinheit des Quecksilbers.

Auch Silberpulver, selbst Gold und Platin färben beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, noch leichter thut dies Platinschwamm oder Platinmohr. Frisch bereiteter Platinschwamm auf mit Indigolösung gefärbtes Papier gelegt, bleicht dieses schon. Ob diese Eigenschaft in Zusammenhang steht mit dem bekannten Verhalten des porösen Platins gegen ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, oder von schwefliger Säure und Sauerstoff und gegen brennbare Körper; ob

man vielleicht anzunehmen hätte, dass der Sauerstoff im Platinschwamm die Eigenschaften des Ozons angenommen hat, darüber fehlen alle Versuche. Da Platin und Gold hier Ozon bilden, ohne selbst dadurch oxydirt zu werden, so kann eine kleine Menge dieser Metalle nach und nach jede beliebige Menge Ozon bilden. (Schönbein.)

Auch schweflige Säure bleicht unter Einfluss von Sonnenlicht bei Berührung mit Luft den Indigo; 5 Grm. reine (wasserfreie) schweflige Säure mit 200 Grm. Wasser zusammengebracht, bleichte innerhalb 40 Tagen 600 Grm. einer Indigolösung, die, nach Schönbein's Angabe, 10 Grm. stärkste Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht, oder 18 Grm. Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe erfordert haben würde. 100 Grm. einer schwachen wässerigen Lösung von schwefliger Säure könnte in einer lufthaltenden Flasche unter Einfluss von sehr hellem Sonnenlicht schon in 20 Minuten 1 Grm. Indigolösung bleichen. Leinwandstreifen, mit Indigolösung gefärbt, zeigten sich in einem Gemenge von schwefliger Säure mit Luft, wenn im directen Sonnenlicht, schon in 2 Stunden vollkommen gebleicht, während in einem dunklen Raum während der Zeit sich kaum eine Farbenveränderung zeigte.

Licht, Feuchtigkeit und Gegenwart von Sauerstoff sind hier die Hauptbedingungen, unter welchem das Bleichen des Indigos stattfindet. Aehnlich zerstörend auf Indigo wie schweflige Säure, nur in schwächerem Grade und langsamer, wirkt Schwefelwasserstoffgas, Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoff.

Auch Wasser allein mit Indigolösung und Luft geschüttelt, zerstört unter Einfluss von Licht die Farbe, doch langsam.

Besonders auffallend ist diese bleichende Wirkung bei Gegenwart mancher organischer zum Theil leicht oxydirbarer Körper. Diese absorbiren, wie es scheint, Sauerstoff in großer Menge, ohne ihn sogleich zu binden, führen ihn aber in Ozon über, und zerstören daher Farbstoffe mit großer Leichtigkeit. Das Ozonisiren erfolgt hier hauptsächlich unter Einfluss von Sonnenlicht.

Wird eine etwa zu $\frac{1}{4}$ mit Terpentinöl gefüllte Flasche unter Einwirkung von Sonnenlicht wiederholt mit Luft geschüttelt, und der Stöpsel der Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet, um die Luft zu erneuern, so zeigt sich das Oel bald mit Ozon-Sauerstoff beladen; mit Indigolösung geschüttelt, entfärbt es diese, und natürlich um so mehr, je stärker es ozonisiert war. Der Grad der Ozonisirung hängt hier zum Theil von noch nicht genau erkannten Umständen ab, zum Theil von der Temperatur; bei niedrigerer Temperatur wirkt das Oel stärker oxydirend als bei höherer Temperatur, vielleicht weil im letzten Fall der Ozonsauerstoff sich schneller mit dem Terpentinöl selbst verbindet. Nach längerem Stehen zeigt sich die Bleichkraft des Oels verändert, vielleicht auch, weil der Sauerstoff dann von dem Oel selbst gebunden ist. Die Bleichkraft des ozonisirten Oels lässt sich durch Indigolösung bestimmen; wie Schönbein angibt, gelang es ihm, ein Terpentinöl zu erhalten, von dem 1 Grm. so viel Indigo bleichte, wie 1,5 Grm. Salpetersäurehydrat von 1,5 specif. Gewicht, oder wie 2 Grm. Chlorkalk.

Das ozonisirte Terpentinöl bleicht wohl schneller in der Wärme; sein absolutes Bleichvermögen ist hier jedoch viel geringer. Alles an der Luft aufbewahrte Terpentinöl scheint sich zu ozonisiren; die Erscheinung, dass die mit solchem Oel in Berührung gebrachten Korke mit

der Zeit gebleicht und selbst zerfressen werden, wie wenn sie der Einwirkung von Chlor ausgesetzt gewesen wären, dürfen wir wohl diesem Umstand zuschreiben.

Mit wässriger Essigsäure und metallischem Silber geschüttelt, bildet das ozonisirte Terpentinöl essigsäures Silberoxyd, mit schwefliger Säure bildet es Schwefelsäure, mit Schwefelblei entsteht schwefelsaures Bleioxyd; schwefelsaures Eisenoxydul oxydirt es zu Oxydsalz, aus Jodkalium scheidet es Jod ab.

Auf den thierischen Organismus soll das ozonisirte Terpentinöl viel heftiger einwirken als gewöhnliches; fünf Tropfen von ozonisirtem Terpentinöl brachten bei Fröschen Starrkrampf hervor, und meistens gingen die Thiere zu Grunde, 20 Tropfen von gewöhnlichem Terpentinöl zeigten keine solche Wirkung (Seitz).

Das Citronenöl zeigt ähnliche ozonisirende Wirkung wie Terpentinöl. Leinöl mit Wasser und Luft unter Einwirkung des Lichts geschüttelt, ozonisirt sich und bleicht auch Indigo, aber in ungleich geringerer Menge als Terpentinöl.

Von den organischen Säuren können namentlich Weinsäure und Citronensäure ein stärkeres Bleichungsvermögen erhalten. 10 Grm. Weinsäure in 100 Grm. Wasser gelöst, konnte, mit Indigolösung und Luft geschüttelt, unter Einwirkung von hellem Sonnenlicht schon in $\frac{1}{2}$ Stunde eine merkbare Menge Indigo bleichen. Citronensäure verhält sich ebenso.

Gewöhnlicher Aether zeigt, wenn er einige Monate in einer lufthaltenden Flasche aufbewahrt ist, auch merkliche bleichende und oxydirende Eigenschaften; mit Indigo gefärbte Leinwand bleicht sich in diesem Aetherdampf; auch in wässriger Lösung mit dem Aether geschüttelt, wird Indigo entfärbt; beim Schütteln des Aethers mit Essigsäure und Silber bildet sich essigsäures Silberoxyd, mit schwefelsaurem Eisenoxydul bildet sich Oxydsalz; reines weißes Eisencyanür wird beim Schütteln mit dem Aether sogleich tiefblau; gelbes Blutlaugensalz wird geröthet, Schwefelblei wird zu schwefelsaurem Bleioxyd; schweflige Säure verwandelt sich schnell in Schwefelsäure.

Nach Schönbein zeigen auch einzelne Pflanzengebilde die Reaction des Ozons, so die Kartoffeln; bringt man auf eine frisch durchschnittenen Kartoffel etwas Jodkaliumkleister oder Guajactinctur, so erscheint gleich die Reaction wie von Ozon; besonders stark zeigt sich die Erscheinung an der Innenseite der Kartoffelschale und an den sogenannten Augen. Ist hier aber Ozon selbst vorhanden, oder ein anderer Körper von ähnlicher Reaction, oder haben diese Pflanzentheile die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft zu ozonisiren?; diese Fragen sind noch zu beantworten.

Es kann nach diesen Erscheinungen nicht bezweifelt werden, dass manche Körper, namentlich Terpentinöl und ähnliche, die Fähigkeit besitzen, den Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, ohne sich augenblicklich damit zu verbinden, ihn aber an andere Körper leicht abgeben zu chemischen Verbindungen; solche Körper verhalten sich dann wie sehr sauerstoffreiche Verbindungen, die den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten und ihn daher leicht an andere Körper übertragen. Möglich, dass hier die Ozonbildung immer der langsamen Oxydation des Oels selbst vorausgeht, wie sie auch, nach Schönbein, der langsamen Verbrennung immer vorhergeht.

In wie weit diese Ozonisirung des Terpentinsöls oder die Ozonbildung durch Phosphor für die Technik Erfolge erwarten lässt, darüber ist noch nichts zu sagen; es ist nothwendig, den Gegenstand erst experimentell weiter zu erörtern, ehe hier eine begründete Ansicht sich bilden kann. Wenn von einer bekannten polytechnischen Firma in letzter Zeit neue Bleichmittel ausboten sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass es hier auf die Anwendung von ozonisirtem Sauerstoff abgesehen ist; der Gegenstand erscheint jedoch durchaus noch nicht reif für die praktische Benutzung.

Fe.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im fünften Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Buff in Gießen	bezeichnet:	<i>B.</i>
Dr. Blum in Braunschweig	»	<i>Bl.</i>
Dr. Casselmann in Wiesbaden	»	<i>Cn.</i>
Professor Dr. Fehling in Stuttgart	»	<i>Fe.</i>
Professor Dr. Frerichs in Breslau	»	<i>Fr.</i>
Chr. Grimm in Marburg	»	<i>Gr.</i>
Professor Dr. A. W. Hofmann in London	»	<i>H.</i>
Professor Dr. Knapp in Gießen	»	<i>K.</i>
Professor Dr. H. Kolbe in Marburg	»	<i>H. K.</i>
Dr. Limpricht in Göttingen	»	<i>Lp.</i>
Dr. Müller in Chemnitz	»	<i>Ml.</i>
Professor Dr. Th. Scheerer in Freiberg	»	<i>Th. S.</i>
Professor Dr. Städeler in Zürich	»	<i>Str.</i>
Professor Dr. Strecker in Christiana	»	<i>Stkr.</i>
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	<i>V.</i>
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	<i>Wp.</i>
Professor Dr. Will in Gießen	»	<i>Wl.</i>
Professor Dr. Zamminer in Gießen	»	<i>Z.</i>

Alphabetisches Register

zum

fünften Bande des Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.

	Seite		Seite
M.		Magnetische Krystallkraft . . .	49
Maafs	5	Spiralmagnet	50
Maceriren	12	Allgemeines Gesetz der Wirkung eines Magnets auf den elektrischen Strom	—
Macisöl s. Muskatblüthöl.		Wirkungen elektrischer Ströme auf einander (Elektrodynamische Erscheinungen)	51
Madarin s. Mudarin.		Elektrische Induction; Volta-Induction; Elektrodynamische Vertheilung	53
Madhucabutter syn. mit Galambutter.		Magneto-Induction	54
Madiaöl s. Fette. Bd. III, S. 100.		Strom-elektrische Maschine	56
Madiasäure	13	Inducirte Nebenströme (Extracurrent)	58
Mafursäure syn. mit Maleinsäure (s. d.).		Magnetelektrische Maschine	60
Magensaft	—	Magnetkies	62
Abnorme Bestandtheile des Magensaftes	16	Magnetoelectricität s. Magnetismus und elektrische Induction.	
Magensteine s. Concretionen. Bd. II, S. 347.		Magnetnadel s. Magnetismus.	
Magisterium bismuthi	—	Magneto-Induction s. Magnetismus.	
Magisterium, großes und kleines der Alchemisten, s. Alchemie.		Magneto-elektrische Maschine s. Magnetismus.	
Magistral	21	Magnium syn. mit Magnesium.	
Magistralformel	—	Majorancampfer syn. mit Majoranöl-stearopten, s. Majoranöl.	
Magma	—	Majoranöl	65
Magnesia	—	Majoranölstearopten, Majorancampfer, s. Majoranöl.	
Magnesia alba	22	Maikäferöl	66
Magnesiahydrat s. Magnesia.		Makassaröl	—
Magnesiasalze	23	Makwahbutter syn. mit Galambutter.	
Magnesiascife	—	Malachit	67
Magnesit	24	Malakolith	—
Magnesitpath s. Magnesit.		Malakon	—
Magnesium	25	Malaxiren	68
Magnesium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen	26	Maleinsäure	—
Magnesiumbromür	27	Maleinsäure Salze	70
Magnesiumchlorür	28	Maleinsaures Ammoniak	—
Magnesiumcyanür	—	Saures maleinsaures Ammoniak	—
Magnesiumfluorür	—	Maleinsaurer Baryt	—
Magnesiumjodür	—	Saurer maleinsaurer Baryt	—
Magnesiumoxyd, Magnesiumoxydhydrat, s. Magnesia.		Neutrales maleinsaures Bleioxyd	—
Magnesiumsulphydrat	29	Maleinsaures Eisenoxyd	71
Magnesiumsulfoeyanür	—	Maleinsaures Kali	—
Magnesiumsulfuret	—		
Magnet	—		
Magneteisenstein	—		
Magnetismus	31		

	Seite		Seite
Maleinsaurer Kalk	71	Manganoxydulhydrat	109
Maleinsaures Kupferoxyd	—	Manganoxydulsalze	—
Maleinsaure Magnesia	72	Manganoxysulfuret	106
Maleinsaures Natron	—	Mangansäuren	108
Maleinsaures Natron-Kali	—	Mangansäure	—
Maleinsaures Nickeloxydul	73	Mangansäure Salze	—
Maleinsaures Quecksilberoxydul	—	Mangansaurer Baryt	—
Maleinsaures Silberoxyd	—	Mangansaures Kali	—
Maleinsaurer Strontian	—	Mangansaures Natron	107
Maleinsaures Zinkoxyd	—	Uebermangansäure	—
Malöl s. Aepfelföl, Suppl.	—	Uebermangansäure Salze	108
Malergold	—	Uebermangansaures Ammoniak	—
Malersilber	74	Uebermangansaurer Baryt	—
Maltha	75	Uebermangansaures Bleioxyd	108
Malz	—	Uebermangansaures Kali	—
Malzsyrop, Malzzucker s. Malz.	—	Uebermangansaures Kalk etc.	—
Mandelbaumgummi	85	Uebermangansaures Lithion	—
Mandelmilch	—	Uebermangansaures Silber-	—
Mandelöl s. Fette. Bd. III, S. 103.	—	oxyd	110
Mandelsäure	—	Mangauschäum	110
Mandelsäure Salze	87	Manganspath	—
Mandelsaures Ammoniak	—	Mangansulfocyanür	—
Mandelsaurer Baryt	—	Mangansulfuret	—
Mandelsaures Bleioxyd	—	Mangansuperchlorid	111
Mandelsaures Kali	—	Mangansuperfluorid	—
Mandelsaures Kupferoxyd	—	Mangansuperoxyd	112
Mandelsaures Silberoxyd	—	Mangansuperoxydhydrat	—
Mandelsteine	—	Manihotsäure	113
Mangan	88	Manilagummi	—
Mangan, Bestimmung und Trennung	—	Maniocksäure s. Manihotsäure.	—
desselben von anderen Metallen	89	Maniokstärke s. Cassava.	—
Manganblende s. Manganglanz.	—	Manna	—
Manganbromür	94	1) Röhrenmanna	114
Manganchlorid	—	2) Gemeine Manna	—
Manganchlorür	95	3) Fette oder dicke Manna	—
Ammonium-Kupferchlorür	96	Manna metallorum	115
Quecksilber-Manganchlorür	—	Maniazucker s. Mannit.	—
Mangancyanid	97	Mannheimer Gold	—
Kalium-Mangancyanid	—	Mannit	118
Mangancyanür	—	Darstellung aus Manna	—
Kalium-Mangancyanür	—	Verbindungen des Mannits	119
Manganeisen	—	Mannit-Bleioxyd	120
Manganepidot s. Epidot.	—	Ameisensäurer Mannit	—
Manganerze	98	Mannit-Schwefelsäure	—
Manganesium syn. mit Mangan.	—	Nitromannit	121
Manganfluorid	—	Mannit-Schwefelsäure s. Mannit-	—
Manganfluorür	—	Verbindungen.	—
Manganglanz	—	Mannitrit s. Mannit.	—
Manganit s. Braunstein.	—	Marcelin s. Mangankiesel.	—
Manganjodid	99	Marekanit s. Obsidian.	—
Manganjodür	—	Margaramid	122
Mangankiesel	—	Margaran	—
1) Mangan-Augit	—	Margarin	—
2) Drittel-kieselsaures Man-	—	Verwandlungen des Margarias	123
ganoxydul	—	Margarinsäure	125
3) Verschiedene andere Man-	—	Verwandlungen der Margarinsäure	127
ganoxydul-Silicate	100	Margarinsäure Salze	129
Manganoxyd	101	Margarinsaures Aethyloxyd	—
Manganoxydhydrat	102	Margarinsaures Ammoniak	—
Manganoxyd-Oxydul	—	Saures margarinsaures Am-	—
Manganoxyd-Oxydulhydrat	103	moniak	—
Manganoxyd-Oxydulsalze	—	Margarinsaurer Baryt	—
Manganoxydsalze	—	Margarinsaures Bleioxyd	120
Manganoxydul	—		

	Seite		Seite
<u>Margarinsaures Kali</u>	130	<u>Mein</u>	152
<u>Saures margarinsaures Kali</u>	—	<u>Mejonit s. Scapolith.</u>	—
<u>Margarinsaurer Kalk</u>	—	<u>Weische, Weischen. s. Bier. Bd. I.</u>	—
<u>Margarinsaures Lipyloxyd s. Mar-</u>	—	<u>S. 774.</u>	—
<u>garin.</u>	—	<u>Meisterlauge</u>	—
<u>Margarinsaures Methyloxyd</u>	131	<u>Mekonin</u>	153
<u>Margarinsaures Natron</u>	—	<u>Verwandlungen des Mekonins</u>	154
<u>Margarinsaures Silberoxyd</u>	132	<u>Mekoninharz s. Mekonin.</u>	—
<u>Margarinschwefelsäure</u>	—	<u>Mekoninsalpetersäure s. Mekonin.</u>	—
<u>Margarit</u>	—	<u>Mekonsäure</u>	155
<u>Margaron</u>	134	<u>Mekonsaures Salz</u>	158
<u>Margaryl</u>	135	<u>Mekonsaures Ammoniak</u>	—
<u>Margarylen</u>	—	<u>Mekonsaurer Baryt</u>	—
<u>Margaryloxyd</u>	—	<u>Mekonsaures Bleioxyd</u>	—
<u>Margarylsäure syn. mit Margarinsäure.</u>	—	<u>Mekonsaures Eisenoxyd</u>	—
<u>Margarylwasserstoff syn. mit Mar-</u>	—	<u>Mekonsaures Kali</u>	159
<u>garylen.</u>	—	<u>Mekonsaurer Kalk</u>	—
<u>Marienbad</u>	136	<u>Mekonsaure Magnesia</u>	—
<u>Marienglas s. Gyps.</u>	—	<u>Mekonsaures Natron</u>	—
<u>Marineleim s. Kitle. Bd. IV, S. 363.</u>	—	<u>Mekonsaures Silberoxyd</u>	—
<u>Marinemetall</u>	—	<u>Melain</u>	160
<u>Mariotte'sches Gesetz</u>	137	<u>Melam s. Ammoniumsulfocyanür,</u>	—
<u>Markasit</u>	138	<u>Suppl. S. 162.</u>	—
<u>Markfaserstoff syn. mit Medullin,</u>	—	<u>Melamin</u>	161
<u>s. Pflanzenfaser.</u>	—	<u>Zersetzungen des Melamins.</u>	—
<u>Marmalith s. Serpentin.</u>	—	1) Durch Hitze	—
<u>Marmatit</u>	139	2) Durch Säuren	—
<u>Marmor</u>	—	3) Durch Kali	—
<u>Marsh'scher Apparat s. Arsenik, Ent-</u>	—	4) Durch Kalium	—
<u>deckung desselben, im Suppl.</u>	—	<u>Melaminsalze</u>	—
<u>Marit</u>	—	<u>Essigsaures Melamin</u>	—
<u>Marumcamphor</u>	—	<u>Oxalsäures Melamin</u>	—
<u>Mascagnin</u>	—	<u>Phosphorsaures Melamin</u>	—
<u>Masopin</u>	140	<u>Salpetersaures Melamin</u>	163
<u>Massicot syn. mit Bleioxyd. nicht</u>	—	<u>Salpetersaures Silberoxyd-Melamin.</u>	—
<u>geschmolzenes, Bd. I, S. 823.</u>	—	<u>Schwefelsaures Melamin</u>	—
<u>Massey Camphor und -Oel</u>	141	<u>Melampyrin</u>	—
<u>Masticin</u>	—	<u>Melanerz</u>	—
<u>Mastic-Cäment, s. Bd. II, S. 10, u.</u>	—	<u>Melangelssäure s. Gallu-säure, Ver-</u>	—
<u>Bd. IV, S. 360.</u>	—	<u>wandlung durch Erhitzen</u>	—
<u>Mastix</u>	—	<u>Melangerbsäure s. Gerbsäure, Ver-</u>	—
<u>Materia perlata</u>	—	<u>wandlung durch Säuren.</u>	—
<u>Maticin</u>	—	<u>Melanglanz</u>	164
<u>Mauersalpeter s. Aphronitrum.</u>	—	<u>Melansinsäure</u>	—
<u>Maulbeerholzsäure</u>	142	<u>Melanilin s. Anilin, Suppl. S. 268.</u>	—
<u>Maulbeersteine s. Concretionen, Bd. II,</u>	—	<u>Melanit</u>	—
<u>S. 339.</u>	—	<u>Melanocarbimid s. Anilin, Suppl. S. 278.</u>	—
<u>Meccabalsam s. Balsam de Mecca.</u>	—	<u>Melanochin s. Chinin. Suppl.</u>	—
<u>Mechloinsäure) s. Mekonin.</u>	—	<u>Melanochoit</u>	—
<u>Mechlorsäure</u>	—	<u>Melanoximid s. Anilin, Suppl. S. 277.</u>	—
<u>Meconin, Meconinharz, Meconinsal-</u>	—	<u>Melansäure I.</u>	—
<u>petersäure II. s. Mekonin, Me-</u>	—	<u>Melansäure II. s. Salicylige Säure,</u>	—
<u>koninharz, Mekoninsalpeter-</u>	—	<u>Verwandlungen durch Sauerstoff.</u>	—
<u>säure etc.</u>	—	<u>Melaphyr</u>	—
<u>Meconium</u>	143	<u>Melasinsäure</u>	165
<u>Meconsäure s. Mekonsäure.</u>	—	<u>Melasse</u>	166
<u>Medullin s. Pflanzenfaser.</u>	—	<u>Melathin s. Therythrin.</u>	—
<u>Meerrettigöl</u>	—	<u>Melen I., Melen ulphid, s. Ueber-</u>	—
<u>Meersalz s. Kochsalz. Bd. IV, S. 425.</u>	—	<u>schwefelblausäure.</u>	—
<u>Meerschäum</u>	144	<u>Melen II.</u>	—
<u>Meerwasser</u>	145	<u>Melilith syn. mit Gehlenit.</u>	—
<u>Meerzwiebelbitter</u>	147	<u>Melilothencampher syn. mit Coumarin.</u>	—
<u>Mehl</u>	149	<u>Melinum syn. mit Kadmium.</u>	—
<u>Meiler s. Kohle.</u>	—	<u>Melis</u>	167
		<u>Melissenöl</u>	—

	Seite		Seite
Melissin	167	Mennige s. Bleioxyd-Sesquioxyd.	
Verwandlungen des Melissina .	168	Menschenfett s. Fette.	
Melissinsäure s. Melissin.		Menstruum	184
Mellan	—	Mensur	—
Rohes Mellan	169	Menthen	185
Verwandlungen des Mellans.		Menyanthin	186
1) Durch Erhitzen für sich .	171	Mephitische Luft	—
2) Beim Erhitzen in trockenem		Mercaptan s. Aethylsulfhydrat Suppl.	—
Chlorgas	—	Mercaptide (s. Aethylsulfidsalze Suppl.	—
3) Durch Salpetersäure . . .	172	Mercaptum (—
4) Durch Kalilauge	—	Mercurius	—
Mellanverbindungen	—	Mercurius dulcis syn. mit Calomel.	—
Mellanammonium	—	Mercurius cinereus Blackii . . .	—
Mellanbarium	—	Mercurius cinereus Moscati . . .	—
Mellanblei	173	Mercurius cinereus Saunderi . . .	—
Mellancalcium	—	Mercurius phosphoratus Fuchsii .	187
Mellankalium	—	Mercurius praecipitatus albus . .	—
1) Aus Schwefelcyankalium und		Mercurius praecipitatus ruber . .	191
rohem Mellan	—	Mercurius solubilis Hahnemanni .	193
2) Aus Schwefelcyankalium mit		Mercurius violaceus	196
Schwefelcyankupfer	174	Mercurius vitae	—
3) Aus Blutlaugensalz mit		Mercurius vivus	—
Schwefel	—	Mergel	—
Mellankupfer	176	Mergelschiefer	197
Mellannmagnesium	—	Mergelstein	—
Mellannatrium	—	Mergeltuff s. Tuff.	—
Einfach-Mellanquecksilber . .	—	Mesaconsäure	—
Halb-Mellanquecksilber . . .	—	Mesaconsaure Salze	198
Mellansilber	177	Mesaconsaures Aethyloxyd . . .	—
Mellanstrontium	—	Mesaconsaures Ammoniumoxyd . .	—
Mellanwasserstoffsäure	—	Mesaconsaure Baryterde	—
Mellanwasserstoffsäure s. Mellanver-		Mesaconsaures Bleioxyd	—
bindungen.		Mesaconsaures Kali	199
Mellit s. Honigstein.		Mesaconsaures Natron	—
Mellithsäure	178	Mesaconsaures Silberoxyd	—
Mellithsaure Salze	179	Mesidin s. Nitromesidin.	—
Mellithsaures Ammoniumoxyd .	—	Mesit	—
Mellithsaures Aethyloxyd . . .	180	Mesitäther syn. mit Mesityloxyd.	—
Mellithsaurer Baryt	—	Mesitaldehyd	—
Mellithsaures Bleioxyd	—	Mesitalkohol syn. mit Aceton.	—
Mellithsaures Kali	—	Mesitchloral	200
Zweifach mellithsaures Kali mit		Mesiten	201
salpetersaurem Kali	—	Mesitic-Alkohol syn. mit Aceton.	—
Mellithsaures Kupferoxyd . . .	—	Mesitinspath s. Spatheisenstein.	—
Mellithsaures Kupferoxyd-Am-		Mesityl	—
moniak	181	Mesitylaldehyd syn. mit Mesitaldehyd	—
Mellithsaure Magnesia	—	Mesitylchloral syn. mit Mesitchloral.	—
Mellithsaures Manganoxydul .	—	Mesitylchlorür	202
Mellithsaures Natron	—	Mesitylen syn. mit Mesitylöl (s. d.).	—
Mellithsaures Nickeloxyd . . .	182	Mesityljodür	—
Mellithsaures Silberoxyd . . .	—	Mesitylöl	—
Mellithsaures Silberoxyd-Kali .	—	Verwandlungen des Mesitylols	203
Mellithsaure Thonerde	—	Tribrommesitylöl	—
Melon syn. mit Mellan.	—	Trichlormesitylöl	—
Melonwasserstoffsäure syn. mit Mel-		Jodmesitylöl	—
lanwasserstoffsäure.		Nitromesitylöl vergl. Art. Mesit-	—
Menakan, Menakanit, Menak-Eisen-		aldehyd	204
stein, Menakerz	—	Binotromesitylöl	—
Mendipit	183	Trinitromesitylöl	—
Mengit	—	Mesitylöl-Schwefelsäure	—
Menilith s. Opal.	—	Mesityloxyd	—
Menispermin	—	Mesityloxyd-Platinchlorür . . .	205
Paramenispermin	—	Platinharz	206
Menispermensäure	184	Mesityloxydhydrat syn. mit Aceton.	—

	Seite		Seite
Mesityl-Phosphorsäure	206	Metasulfammonsäure	} s. sulfazinige Säure.
Mesitylphosphorsaures Natron .	—	Metasulfazilsäure	
Mesityl-unterphosphorige Säure .	207	Metasulfazinsäure	
Mesityl-Schwefelsäuren	—	Metasulfazouinsäure	
Mesityl-schwefelsaurer Kalk . .	—	Metaweinsäure s. Weinsäure.	
Mesityl-doppelschwefelsaurer Baryt	—	Metaxit	218
Mesityl-doppelschwefelsaurer Kalk	208	Metazinnsäure s. Zinnsäure.	
Mesole, Mesolyt s. Mesotyp.		Metelainsäure syn. mit Metoleinsäure.	
Mesotyp	—	Metellagsäure syn. mit Rothgallussäure, s. d. unter Gallussäure, Bd. III, S. 256.	
Mesoxalsäure	210	Meteoreisen	219
Mesoxalsaurer Baryt	—	Meteorische Mineralien	—
Mesoxalsaures Bleioxyd	—	Meteorschleim	224
Mesoxalsaurer Kalk	—	Meteorstahl	—
Mesoxalsaures Silberoxyd	—	Meteorstaub	225
Messing	211	Meteorsteine	—
Messing Erz	212	Meter	227
Metacetamid s. Propionamid.		Meterythrin syn. mit Telerythrin.	
Metacetamin syn. mit Propylamin.		Meth	—
Metaceton	213	Methionsäure	—
Metacetonitril s. Propionitril.		Methol	228
Metacetsäure s. Propionsäure.		Metholharz s. Methol.	
Metacetylarnstoff, Aethylharnstoff	—	Metholschwefelsäure	229
Metacinnamein s. Cinnamein.		Methyl	230
Metagallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.		Verbindungen des Methyls	232
Metahumussäure s. Humussäure, Bd. III, S. 939.		Phosphormethyle	—
Metalehyd s. Aldehyd, Suppl.		Methylzink	233
Metalepsie s. Substitutionstheorie.		Methyläther syn. mit Methyloxyd.	
Metalläther	214	Methylal (Formal, Formomethylal)	—
Metallbad s. Bad.		Methylalkohol s. Methyloxydhydrat.	
Metallbaum	—	Methylamid syn. mit Methylamin.	
Metallbutter	—	Methylamin, Methylamid, Methyliak.	
Metalle, Metalloide	—	Methamin	234
Metalllegirungen s. Legirungen.		Verwandlungen des Methylamins	236
Metallmoir s. Moiré métallique. Seite 352.		Verbindungen des Methylamins	237
Metalloide s. Metalle.		Methylamin-Platinchlorid	—
Metalloxyde, -säuren, -salze s. Oxyde, Säuren, Salze.		Methylamin-Goldchlorid	—
Metallsafran, Spiefsglanzafran, braunrothes Antimonoxyd	216	Methylamin-Quecksilberchlorid	—
Metallvegetation s. Metallbaum.		Bromwasserstoffsäures Methylin	—
Metallurgie	—	Jodwasserstoffsäures Methylamin	—
Metallverwandlung s. Alchemie.		Schwefelsaures Methylamin	—
Metalyse, von Döbereiner gebraucht für Katalyse.		Salpetersaures Methylamin	—
Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure	217	Oxalsäures Methylamin	—
Metamerie s. Isomerie.		Methyloxamid	—
Metamekonsäure syn. mit Komen-säure s. d.		Saures, oxalsäures Methylamin	238
Metamylon s. Amylon, Suppl.		Methyloxaminsäure	—
Metanaphtalin s. Pinusharz.		Kohlensaures Methylamin	—
Metantimonsäure s. Antimonsäure, Suppl.		Cyansäures Methylamin	—
Metapektinsäure s. Pektinsäure.		Bimethylharnstoff	—
Metaphosphorsäuren s. Phosphorsäuren.		Methyläthylharnstoff	239
Metaschleimsäure s. Schleimsäure.		Methylam-Platinbasen	—
Metastearinsäure	218	Bimethylamin	—
Metastyrol s. Styrol.		Trimethylamin	—
		Tetramethylammoniumoxydhydrat	240
		Methyltriäthylammoniumoxydhydrat	—
		Methylbiäthylammoniumoxydhydrat	241
		Methyläthylamylamin	—

	Seite		Seite
Methyläthylamylphenylammo-		Methylkohlenensäure s. Methyloxyd-	
niumoxydhydrat	241	kohlensäure.	
Methylamylphenylamin	242	Methylmercaptan syn. mit Methyl-	
Methylanilin } s. Anilin. Suppl.		sulfhydrat s. d.	
Methyläthylanilin } s. Anilin. Suppl.		Methylol syn. mit Methylwasserstoff	
Methylbromür	—	und Grubengas s. d.	
Methylchloral s. Methyloxydhydrat.		Methyloxaminsäure s. Methylamin.	
Verwandlung durch Chlor.		Methyloxyd	256
Methylchlorür	—	Zersetzungen des Methyloxyds	257
Methylcyanür	244	Methyloxyd, carbaminsaures etc.	258
Methyldithionsäure	245	Methyloxydhydrat	—
Methyldithionsaures Ammoniak	247	Verwandlungen des Methyloxyd-	
Methyldithionsaurer Baryt	—	hydrats.	264
Methyldithionsaures Bleioxyd.		Methyloxyd - Kali s. Methyloxydhy-	
neutrales	248	drat.	
Methyldithionsaures Kali	—	Methyloxydkohlensäure	267
Methyldithionsaures Kupferoxyd	—	Methyloxydphosphorsäure	—
Methyldithionsaures Silberoxyd	—	Methyloxydschwefelsäure	—
Methyldithionsaures Zinkoxyd	—	Methyloxydschwefelsaure Salze	268
Substitutionsproducte der Methyl-		Methyloxydschwefelsaure Ba-	
dithionsäure	—	ryterde	—
Chlormethyldithionsäure	249	Methyloxydschwefelsaures Blei-	
Chlormethyldithionsaures Am-		oxyd	—
moniak	250	Methyloxydschwefelsaures Kali	269
Chlormethyldithionsaurer Baryt	—	Methyloxydschwefels. Kalkerde	—
Chlormethyldithionsaures Blei-		Methyloxydsulfokohlensäure	—
oxyd	—	Methyloxydsulfokohlensaures	
Chlormethyldithionsaures Kali	—	Kali	—
Chlormethyldithionsaures Na-		Methyloxydraubensäure	270
tron	—	Methyloxydraubensaure Salze	—
Chlormethyldithionsaures Sil-		Methyloxydraubensaure Baryt-	
beroxyd	—	erde	—
Bichlormethyldithionsäure	—	Methyloxydraubensaures Kali	—
Bichlormethyldithionsaures Am-		Methyloxydweinsäure	—
moniak	251	Methyloxydweinsäure Salze	271
Bichlormethyldithionsaures Kali	—	Methyloxydweinsäure Baryterde	—
Bichlormethyldithionsaures Sil-		Methyloxydweinsaures Kali	272
beroxyd	—	Methyloxysulfocarbonat syn. mit	
Trichlormethyldithionsäure	252	Kohlensulfid-Methyloxyd s. d.	
Trichlormethyldithionsaures Am-		unter Kohlensulfidsalze.	
moniak	253	Methylphosphor s. Methyl.	
Trichlormethyldithionsaurer Ba-		Methylrhodanür s. Methylsulfocyanür.	
ryt	—	Methylschwefelwasserstoffsäure s.	
Trichlormethyldithionsaures Blei-		Methylsulfhydrat	—
oxyd	—	Methylsulfhydrat	—
Trichlormethyldithionsaures Kali	—	Methylsulfhydrat	—
Trichlormethyldithions. Kupfer-		Methylsulfocarbonat syn. mit Koh-	
oxyd	—	lensulfid-Methyl. s. d. unter Koh-	
Trichlormethyldithionsaures Na-		lensulfidsalze.	
tron	—	Methylsulfocyanür	273
Trichlormethyldithionsaures Sil-		Methylsulfurete	—
beroxyd	—	Methylsulfuret	—
Methylen	254	Methylbisulfuret	274
Methylen - Verbindungen, s. Methyl.		Methyltrisulfuret	275
Methyloxyd, Methyloxydhydrat ff.		Methylunterschwefelsäure s. Methyl-	
Methylenäther syn. mit Methyloxyd		dithionsäure.	
Seite 256.		Methylwasserstoff s. Grubengas.	
Methylenbihydrat syn. mit Methyl-		Methylzink s. Methyl.	
oxydhydrat.		Metocentanhol s. Oenanthol.	
Methylenhydrat syn. mit Methyloxyd.		Metoleinsäure s. Hydroleinsäure und	
Methylfluorür	255	Olein.	
Methylharnstoff s. Methylamin.		Metoluidin s. Toluidin.	
Methylak syn. mit Methylamin.		Miargyrit	—
Methyljodür	—	Michaelit s. Opal.	
		Middletonts Harze, fossile. Bd. III, S 827.	

	Seite		Seite
Mikrokosmisches Salz	275	Mineralien, pyrognomische, s. Pyrognomische Mineralien.	
Mikrolith	276	Mineral-Indig	299
Milch	—	Mineralkermes syn. mit Antimonkermes.	
Milchglas s. Beinglas und Glas.		Mineralpurpur syn. mit Goldpurpur.	
Milchmesser s. Galactometer.		Mineralsäuren	—
Milchquarz s. Quarz.		Mineralturpeth	300
Milchsäure	281	Mineralwasser	—
Alanin	284	Mineralwasser, künstliche	320
Salpetersaures Alanin	285	Minium, syn. mit Mennige.	
Salzsaures Alanin	—	Mischungsgewicht s. Atome und Atomgewicht.	
Schwefelsaures Alanin	—	Misspichel	348
Alanin-Bleioxyd	—	Mistbad	—
Alanin-Kupferoxyd	—	Mistelharz s. Viscin.	
Alanin-Silberoxyd	—	Mitisgrün s. Grün, Schweinfurter.	
Alaninsalpetersaures Silberoxyd		Mittelsalze	—
Verwandlungen der Milchsäure .	286	Mixtur	—
Milchsaure Salze	288	Moder s. Humus.	
Milchsaures Aethyloxyd	—	Möhrenöl	349
Milchsaures Ammoniak	—	Mörser	—
Milchsaures Baryt	289	Mörtel, a. Luftmörtel	—
Milchsaures Bleioxyd	—	b. Wasser- oder Hydraulischer Mörtel, Cément	351
Milchsaures Chromoxyd	—	Mohnöl, s. Fette. Bd. III, S. 99.	
Milchsaures Eisenoxyd	—	Mohnsäure syn. mit Mekonsäure.	
Milchsaures Eisenoxydul	—	Mohr	352
Milchsaures Kadmiumoxyd	—	Mohrenkopf	—
Milchsaures Kali	290	Moiré métallique	—
Milchsaures Kalk	—	Molybdän	353
Milchsaures Kobaltoxydul	—	Molybdän, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen	354
Milchsaures Kupferoxyd	291	Molybdänchlorid	355
Milchsaure Magnesia	—	Molybdänchlorid-Ammonium	—
Milchsaures Manganoxxydul	—	Molybdänchlorür	—
Milchsaures Nickeloxxydul	—	Molybdänchlorür-Ammonium	356
Milchsaures Quecksilberoxyd	292	Molybdänchlorür-Kalium	—
Milchsaures Quecksilberoxydul	—	Molybdäncyanid, -cyanür, -supercyanid.	—
Milchsaures Silberoxyd	—	Eisen-Molybdäncyanid	—
Milchsaures Strontian	—	Eisen-Molybdäncyanür	—
Milchsaures Uranoxyd	—	Eisen-Molybdänsupercyanid	—
Milchsaures Wismuthoxyd	—	Molybdänfluorid	—
Milchsaures Zinkoxyd	293	Molybdänfluorid-Ammonium	357
Milchsaures Zinnoxxydul	—	Molybdänfluorid-Kalium	—
Paramilchsaure Salze	—	Molybdänfluorid-Natrium	—
Paramilchsaures Kalk	—	Molybdänfluorür	—
Paramilchsaures Kupferoxyd	—	Molybdänfluorür-Ammonium	—
Paramilchsaure Magnesia	294	Molybdänfluorür-Kalium	—
Paramilchsaures Nickeloxxydul	—	Molybdänfluorür-Natrium	—
Paramilchsaures Zinkoxyd	—	Molybdänglanz	—
Milchzucker	—	Molybdänige Säure	—
Verwandlungen des Milchzuckers	296	Molybdänjodid	—
Quantitative Bestimmung d. Milchzuckers	297	Molybdänjodür	358
Miloschin	—	Molybdänkies syn. mit Molybdänglanz.	
Mimosengummi s. Gummi. Bd. III, S. 735.		Molybdänkieselfluorid	—
Minderer's Geist i. e. Essigsäures Ammoniak.		Molybdänkieselfluorür	—
Mineral	298	Molybdänkieselsuperfluorid	—
Mineralalkali i. e. Natron s. Alkali.		Molybdänocker	—
Mineralblau	—	Molybdänoxychlorid (Molybdänbichlorid)	—
Mineralchamäleon s. Mangansäure. S. 106.			
Mineralgeist i. e. Kohlensäure.			
Mineralgelb s. Chlorblei, sechsfach basisches. Bd. I, S. 817.			
Mineralgrün	—		

	Seite		Seite
Molybdänoxyd	359	Molybdänsulfid-Eisensesquisul-	
Molybdänoxydhydrat s. Molybdän-		furet	373
oxyd		Molybdänsulfid - Goldsesquisul-	
Molybdänoxydsalze	360	furet	—
Molybdänoxydul	—	Molybdänsulfid-Kadmium	—
Molybdänoxydulsalze	361	Molybdänsulfid-Kalium	—
Molybdänsäure	—	Molybdänsulfid-Kalium mit sal-	
Molybdänsaure Salze	363	petersaurem Kali	374
Molybdänsaures Ammonium-		Molybdänsulfid-Kobalt	—
oxyd, neutrales	—	Molybdänsulfid-Kupfer	—
Zweifach saures	—	Molybdänsulfid-Magnesium	—
Zweifach saures mit dreifach		Molybdänsulfid-Mangan	—
saurem	364	Molybdänsulfid-Natrium	—
b-Molybdänsaures Ammonium-		Molybdänsulfid-Nickel	—
oxyd	—	Molybdänsulfid-Platin	—
Molybdänsaures Antimonoxyd .	365	Molybdänsulfid - Quecksilber-	
Molybdänsaures Bleioxyd . . .	—	halbsulfuret	375
Molybdänsaures Ceroxydul . .	—	Molybdänsulfid-Quecksilbersul-	
Molybdänsaures Chromoxyd . .	—	furet	—
Molybdänsaures Eisenoxyd . .	—	Molybdänsulfid-Silber	—
Molybdänsaures Eisenoxydul .	—	Molybdänsulfid-Strontium	—
Molybdänsaurer Baryt	—	Molybdänsulfid - Uran, -Wis-	
b-Molybdänsaurer Baryt	366	muth, -Zink	—
Molybdänsaures Kali, neutrales		Molybdänsulfid-Zinnsulfid	—
Zweifach saures etc.	367	Molybdänsulfid-Zinnbisulfid . .	—
b-Molybdänsaures Kali	368	Molybdänsulfuret	—
Molybdänsaures Kali mit Fluor-		Molybdänsuperchlorid	—
molybdänkalium	369	Molybdänsuperfluorid	—
Molybdänsaures Kadmiumoxyd .	—	Molybdänsupersulfid	376
Molybdänsaurer Kalk	—	Molybdänsupersulfidsalze	—
Molybdänsaures Kobaltoxyd . .	—	Molybdänsupersulfid-Ammonium	—
Molybdänsaures Kupferoxyd . .	—	Molybdänsupersulfid-Barium . .	—
Molybdänsaure Magnesia	—	Molybdänsupersulfid-Calcium . .	—
Molybdänsaures Manganoxydul .	—	Molybdänsupersulfid - Eisensul-	
Molybdänsaures Molybdänoxyd	—	furet	—
Zweifach saures	—	Molybdänsupersulfid - Goldses-	
Molybdänsaures Molybdänoxy-		quisulfuret	—
dul	370	Molybdänsupersulfid-Kalium . .	—
Molybdänsaures Natron	—	Molybdänsupersulfid-Kupfer . .	377
Molybdänsaures Nickeloxydul .	371	Molybdänsupersulfid-Lithium . .	—
Molybdänsaures Quecksilber-		Molybdänsupersulfid-Magnesium	—
oxydul	—	Molybdänsupersulfid-Natrium . .	—
Molybdänsaures Silberoxyd . . .	—	Molybdänsupersulfid - Quecksil-	
Molybdänsaurer Strontian	—	berhalbsulfuret	—
Molybdänsaure Thonerde, Thor-		Molybdänsupersulfid - Strontium	—
erde und Yttererde	—	Molybdänsupersulfid-Silber . . .	—
Molybdänsaures Uranoxydul . . .	—	Molybdänsupersulfid-Wismuth . .	—
Molybdänsaures Uranoxyd	—	Molybdänsupersulfid - Zinnsul-	
Molybdänsaures Vanadinoyd . .	—	furet	—
Molybdänsaures Wismuthoxyd .	—	Molybdänsupersulfid - Zinnsulfid	—
Molybdänsaures Zinkoxyd	—	Momordicin syn. mit Elaterin . .	—
Molybdänsaures Zinnoxyd	372	Monardaöl	—
Molybdänsilber s. Tetradymit . .		Monazit	378
Molybdänsulfid	—	Monazitoid	379
Molybdänsulfidsalze	—	Mondglas s. Glas. Bd. III, S. 553.	
Molybdänsulfid-Ammonium . . .		Mondstein	380
Molybdänsulfid-Barium	373	Monesia	—
Molybdänsulfid-Blei	—	Monesin	—
Molybdänsulfid-Calcium	—	Monothionsäuren s. Thionsäuren .	
Molybdänsulfid-Cersulfuret . . .	—	Monochloracetylsäure s. Acetylsäure.	
Molybdänsulfid - Cersesquisul-		Supplem. S. 12.	—
furet	—	Monradit	—
Molybdänsulfid-Chrom	—	Montanin	381
Molybdänsulfid-Eisensulfuret . .	—	Montmilch syn. mit Bergmilch . .	

	Seite		Seite
Moorkohle	381	Mucus	406
Moortorf	—	Mudarin	—
Moos, isländisches, s. Flechte, isländische.	—	Mudesige Säure	—
Moosbitter syn. mit Flechtenbitter.	—	Mudesinsäure s. Mudesige Säure.	—
Moosgallerte } s. Flechtenstärke.	—	Muffel, Muffelofen s. Abtreiben.	—
Moosstärke } s. Flechtenstärke.	—	Mulcit s. Vivianit.	—
Morein } s. Gelbholz.	—	Multiplicator, elektromagnetischer s. Galvanismus.	—
Morin } s. Gelbholz.	—	Mundleim s. Kiste, Bd. IV, S. 358.	—
Morindin	—	Murexan	407
Morindon s. Morindin.	—	Murexid s. purpursäures Ammoniak.	—
Moringasäure	383	Murid	408
Moringersäure. Moritanninsäure	—	Murium	—
Verwandlungen der Moringersäure	384	Muromontit	—
Rufimorinsaures Bleioxyd	388	Muskatblüthbalsam	—
Rufimorinsaures Kupferoxyd	—	Muskatblüthcamphor s. Muskatblüthöl.	—
Moringersäure Salze	389	Muskatblüthöl	—
Moringersäures Bleioxyd	—	Muskatbutter s. Fette. Bd. III, S. 107.	—
Moringersäures Chinin	—	Muskatnussbalsam syn. mit Muskatbutter.	—
Moringersäures Eisenoxyd	—	Muskatnussöl	409
Moringersäurer Kalk	390	Muschelkalk	—
Morinsäure. Morin	—	Muschelgold s. Malergold.	—
Morinsäure Salze	391	Muschelsilber s. Malersilber.	—
Morinsaurer Baryt	392	Musivgold	—
Morinsaurer Kalk	—	Musivsilber	—
Moroxit	—	Mutterharz syn. mit Galbanum.	—
Moroxylsäure syn. mit Maulbeerholzsäure.	—	Mutterkorn	410
Morphetin s. Morphin.	—	Mutterkornöl	411
Morphin	—	Mutterkrautöl	412
Verwandlungen des Morphins	395	Mutterlauge	—
Morphinsalze	396	Mycoderma s. Essigfabrikation. Bd. II, S. 1008.	—
Chlorsaures Morphin	—	Myelocon syn. mit Cerebrot.	—
Cyanursaures Morphin	397	Mykomelinsäure	—
Essigsäures Morphin	—	Myricawachs, Myricatalg	413
Ferocyanauestoffsaures Morphin	—	Myricin, Kerin	—
Fluorwasserstoffsäures Morphin	—	Verseifung des Myricin	414
Harnsaures Morphin	—	Myricinsäure	416
Hippursaures Morphin	—	Myriospermin	—
Jodwasserstoffsäures Morphin	—	Myriospermsäure	417
Meconsaures Morphin	—	Myristearin syn. mit Myristinsäure.	—
Morphin-Quecksilberchlorid	—	Myristicin	418
Morphin-Platinchlorid	—	Myristin	—
Phosphorsaures Morphin	398	Myristinsäure	—
Salpetersäures Morphin	—	Myristinsäure Salze	419
Salzsaures Morphin	—	Myristinsäures Aethoxyd	—
Schwefelblausäures Morphin	—	Myristinsaurer Baryt	—
Schwefelsäures Morphin	—	Myristinsäures Bleioxyd	—
Ueberchlorsaures Morphin	—	Myristinsäures Kali	—
Weinsäures Morphin	—	Myristinsäures Kupferoxyd	420
Mosaïsches Gold	—	Myristinsäures Silberoxyd	—
Mosandrit	399	Myrolinsäure syn. mit Myronsäure.	—
Moschus	—	Myronsäure	—
Moschus, künstlicher, s. Bernsteinöl.	—	Myronsäure Salze	—
Moschussäure s. Moschus, S. 402.	—	Myronsaures Kali	—
Moscovade	403	Myrosyn	421
Most	—	Myroxanth	—
Mostgas i. e. Kohlensäure.	—	Myroxocarpin	422
Mucamid s. schleimsäures Aethoxyd, unter schleimsäure Salze.	—	Myroxoin	—
Mucilago	405	Myroxilin	—
Mucin	—	Myroxylinsäure	—
		Myroxylsäure	423

	Seite		Seite
Myrrhe	423	Schwefelsaures Naphtidin	443
Myrrhenharz		Oxalsaures Naphtidin	444
Myrrhenöl	s. Myrrhe.	Phosphorsaures Naphtidin	—
Myrrhin		Weinsaures Naphtidin	—
Myrrhinsäure		Naphtinschwefelsäure oder Naphtin-	
Myrrhoid	426	unterschwefelsäure	—
Myrrhoidin s. Myrrhoid.		Naphtionsäure	—
Myrrhol s. Myrrhe.		Naphtionsäure Salze	445
N.		Naphtionsaures Ammoniak	—
Nachtschattensäure	427	Naphtionsaurer Baryt	—
Nadeleisenerz	—	Naphtionsaures Bleioxyd	446
Nadelierz	—	Naphtionsaures Kali	—
Näpfchenkobalt i. e. Arsenik.	—	Naphtionsaurer Kalk	—
Nagelfluhe	428	Naphtionsäure Magnesia	—
Nancysäure	—	Naphtionsaures Natron	447
Naphaöl syn. mit Neroliöl.	—	Naphtionsaures Silberoxyd	—
Naphduen	429	Naphtionsaures Silberoxyd-Am-	
Naphta	—	moniak	—
Naphtadil s. Harze, Fossile.	—	Naphtionsaures Zinkoxyd	—
Naphtalamid syn. mit Phtalamid (s.		Naphtol s. Naphta.	
d. Art.).	—	Naphtoleinsäure	448
Naphtalan	—	Naphtum	—
Naphtalas	—	Naphtyl	—
Naphtalasoxyd	—	Naphtylamin	—
Naphtalen syn. mit Naphtalin.	—	Zersetzungen des Naphtylamins	449
Naphtalidam syn. mit Naphtylamin.	—	1) Durch Sauerstoff	—
Naphtalidam - Carbamid	—	2) Durch Kohlensäure	451
Naphtalid	—	Salze des Naphtylamins	—
Naphtalidin syn. mit Naphtylamin.	—	Chlorwasserstoffsäures Naphtyl-	
Naphtalin	—	amin	—
Verwandlungen des Naphtalins	432	Chlorplatin - Chlorwasserstoff-	
Verwandlungen des Naphtyl-		Naphtylamin	—
wasserstoffs:		Chlorquecksilber-Chlorwasser-	
1) Durch Chlor	433	stoff-Naphtylamin	452
2) Durch Brom	435	Oxalsaures Naphtylamin	—
3) Naphtalin und Chlor-		Phosphorsaures Naphtylamin	453
schwefel	436	Pyrophosphorsaures Naphtyla-	
4) Naphtalin und Jod	—	min	—
5) Naphtalin und Cyangas	—	Salpetersaures Naphtylamin	—
6) Naphtalin und Salpeter-		Schwefelsaures Naphtylamin	—
säure	—	Naphtylbromüre	—
7) Naphtalin und Schwe-		a) Naphtylbromür	454
felsäure	438	b) Bromnaphtylbromür	—
8) Naphtalin mit doppelt-		c) Bibromnaphtylbromür	455
chromsaurem Kali	441	d) Tribromnaphtylbromür - Bi-	
9) Naphtalin mit Fett	—	bromwasserstoff	—
Naphtalinchlorid s. Naphtylchlorüre	—	e) Tribromnaphtylbromür-	
Naphtalinsäure syn. mit Phtalsäure		Bromwasserstoff	—
(s. d. Art.).	—	f) Tribromnaphtylbromür	456
Naphtalinschwefelsäure oder Napht-		g) Quadribromnaphtylbromür-	
alinunterschwefelsäure	442	Bibromwasserstoff	—
Naphtalol	—	Verwandlungen der Naphtyl-	
Naphtamein	—	bromüre:	
Naphtan	—	1) Durch Chlor	—
Naphtas	—	2) Durch Salpetersäure	457
Naphtein s. Braunkohlencampher.	—	3) Durch Schwefelsäure	—
Naphten s. Naphta.	—	Naphtylchlorüre	—
Naphtessaren	—	a) Naphtylchlorür - Chlorwas-	
Naphtessäure	—	serstoff	458
Naphtidin	—	b) Naphtylchlorür	460
Naphtidin-Salze	443	c) Chlornaphtylchlorür - Bi-	
Chlorwasserstoff-Naphtidin	—	chlorwasserstoff	—
		d) Chlornaphtylchlorür	462
		1) Chlornaphtylchlorür C.	463

	Seite		Seite
2) Chlornaphtylchlorür F.	463	Verwandlungen der Naphtyl- dithionsäure	481
3) Chlornaphtylchlorür X	464	Naphtyldithionsäure Salze	482
4) Chlornaphtylchlorür A	—	Naphtyldithionsaures Am- moniak	—
5) Chlornaphtylchlorür AD	—	Naphtyldithionsaurer Baryt	—
6) Chlornaphtylchlorür E	—	Naphtyldithionsaures Blei- oxyd	—
7) Chlornaphtylchlorür G	—	Naphtyldithionsaures Kali	—
e) Bichlornaphtylchlorür - Bi- chlorwasserstoff	465	Naphtyldithionsaures Sil- beroxyd	—
f) Bichlornaphtylchlorür-Chlor- wasserstoff	—	b) Thionaphtalinsäure	483
g) Bichlornaphtylchlorür	—	Thionaphtalinsäure Salze	—
1) Bichlornaphtylchlorür A	—	Thionaphtalinsaurer Baryt	484
2) Bichlornaphtylchlorür AC	466	Thionaphtalinsäures Blei- oxyd	—
3) Bichlornaphtylchlorür G	—	Thionaphtalinsäures Am- moniak	—
4) Bichlornaphtylchlorür C	—	Thionaphtalinsäures Kali	—
5) Bichlornaphtylchlorür D	—	Thionaphtalinsäures Natron	—
6) Bichlornaphtylchlorür AD	467	c) Bromnaphtyldithionsäure	—
7) Bichlornaphtylchlorür AE	—	Bromnaphtyldithionsaurer Baryt	—
b) Trichlornaphtylchlorür - Bi- chlorwasserstoff	—	Bromnaphtyldithionsaures Kali	485
i) Trichlornaphtylchlorür	468	d) Bibromnaphtyldithionsäure	—
1) Trichlornaphtylchlorür A	—	Bibromnaphtyldithionsau- rer Baryt	—
2) Trichlornaphtylchlorür K	—	Bibromnaphtyldithionsau- res Kali	—
3) Trichlornaphtylchlorür B	469	e) Chlornaphtyldithionsäure	—
4) Trichlornaphtylchlorür E	—	Chlornaphtyldithionsaures Ammoniak	486
k) Quintichlornaphtylchlorür	—	Chlornaphtyldithionsaurer Baryt	—
l) Perchlornaphtylchlorür	—	Chlornaphtyldithionsaures Kali	—
Verwandlungen der Naphtyl- chlorüre:	—	f) Bichlornaphtyldithionsäure	—
1) Durch Brom	470	Bichlornaphtyldithionsau- rer Baryt	—
a) Bromnaphtylchlorür - Bi- chlorwasserstoff	—	Bichlornaphtyldithionsau- res Kali	487
b) Chlornaphtylbromür-Chlor- wasserstoff	471	Bichlornaphtyldithionsau- res Silberoxyd	—
c) Chlorbromnaphtylchlorür	—	g) Trichlornaphtyldithionsäure	—
d) Bichlorbromnaphtylbromür- Bichlorwasserstoff	—	Trichlornaphtyldithionsau- res Ammoniak	—
e) Bichlorobromnaphtylchlorür	472	Trichlornaphtyldithionsau- rer Baryt	—
f) Chlorbibromnaphtylchlorür- Bibromwasserstoff	—	Trichlornaphtyldithionsau- res Kali	—
g) Chlorobibromnaphtylchlorür	—	Trichlornaphtyldithionsau- res Kupferoxyd-Ammoniak	488
h) Tribromnaphtylchlorür - Bi- bromwasserstoff	473	h) Quadrichlornaphtyldithion- säure	—
i) Trichlorobromnaphtylbro- mür - Bichlorwasserstoff	—	i) Nitronaphtyldithionsäure	—
k) Trichlorobromnaphtylbromür	474	Naphtylniträre	489
2) Durch Salpetersäure	475	a) Naphtylnitrür	—
a) Oxychloronaphtalenos	—	b) Nitronaphtylnitrür	491
b) Oxychlornaphtalos	476	c) Binitronaphtylnitrür	492
c) Chlornaphtisinsäure	—	d) Nitronaphtylnitrür mit Bi- nitronaphtylnitrür	493
Chlornaphtisinsäures Am- moniak	477	Verwandlungen der Naphtylni- träre	494
Chlornaphtisinsaurer Baryt	—		
Chlornaphtisinsäures Blei- oxyd	—		
Chlornaphtisinsäures Kali	—		
d) Bichlorbinitronaphtylchlorür	—		
e) Oxychlornaphtalis	478		
f) Chloroxenaphtalesinsäure	—		
3) Durch Schwefelsäure	479		
4) Durch Schwefelammo- nium	—		
Naphtyldithionsäuren	—		
a) Naphtyldithionsäure	480		

	Seite		Seite
1) Durch Chlor	494	<u>Natronsalze</u>	523
2) Durch Schwefelsäure	—	<u>Natronseife s. Seife</u>	—
3) Durch schwefligsaures Ammoniak	—	<u>Natronspodumen</u>	524
<u>Thionaphtamsäure</u>	—	<u>Natronweinstein s. Weinsaures Natron - Kali</u>	—
<u>Thionaphtamsaures Ammoniak</u>	496	<u>Neapelgelb</u>	—
Thionaphtamsaurer Baryt	—	<u>Nectar</u>	525
Thionaphtamsaures Bleioxyd	—	<u>Nelkencamphor s. d. Art. Eugenin</u>	—
Thionaphtamsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd	—	<u>Nelkenöl</u>	—
<u>Thionaphtamsaures Kali</u>	497	<u>Nelkensäure s. d. Art. Nelkenöl</u>	—
Thionaphtamsaures Natron	—	<u>Nemalit</u>	527
4) Durch Schwefelammonium	—	<u>Neolith</u>	—
5) Durch weingeistige Kalilösung	—	<u>Neossin</u>	530
6) Durch Baryt oder Kalk	498	<u>Nephelin s. Eläolith</u>	—
<u>Naphtyloxyd</u>	—	<u>Nephrit</u>	—
<u>Naphtylwasserstoff</u>	—	<u>Neroliöl</u>	532
<u>Narcein</u>	—	<u>Neublau oder Waschlau</u>	533
<u>Narcitin</u>	499	<u>Neugelb</u>	—
<u>Narcogenin</u>	—	<u>Neugrün</u>	—
<u>Narcotin</u>	500	<u>Neumann's Gebläse s. Löthrohrgebläse</u>	—
<u>Narcotin</u>	—	<u>Neurolein</u>	—
Essigsaures Narcotin	502	<u>Neuroolith</u>	—
Salzsaures Narcotin	—	<u>Nensilber</u>	534
Salzsaures Narcotin-Platinchlorid	—	<u>Neutralisiren</u>	537
Schwefelsaures Narcotin	—	<u>Neutralsalze s. d. Art. Salze</u>	—
<u>Narcotinsäure</u>	—	<u>Niccensäure, Nicensäure</u>	538
<u>Narcotische Stoffe</u>	503	<u>Chloroniceinsäure, Chloroniceinsäure</u>	—
<u>Nasenschleim</u>	—	<u>Chloroniceinsaures Aethyloxyd</u>	539
<u>Nasenstein</u>	—	<u>Chloroniceinsaures Ammoniak</u>	—
<u>Natrium</u>	—	<u>Chloroniceinsaurer Baryt</u>	—
<u>Natrium, Bestimmung etc.</u>	505	<u>Chloroniceinsaures Silberoxyd</u>	—
<u>Natriumamalgam s. Amalgame</u>	—	<u>Verwandlungen der Chloroniceinsäure</u>	—
<u>Natriumamid</u>	508	1) <u>Chloroniceinsäure und Salpetersäure</u>	540
<u>Natriumbromür</u>	—	2) <u>Chloroniceinsäure und Baryt oder Kalk</u>	—
<u>Natriumchlorür</u>	—	a) <u>Chloronicein</u>	—
<u>Natriumcyanür</u>	510	<u>Chloronicein</u>	541
<u>Natriumcyanid</u> { s. Ferrid- u. Ferrocyanat	—	<u>Chlorwasserstoffsaures Chloronicein</u>	542
<u>Natriumcyanür</u> {	—	<u>Essigsaures Chloronicein</u>	—
<u>Natriumfluorür</u>	512	b) <u>Paranicein</u>	—
<u>Natriumjodür</u>	—	<u>Paranicein</u>	543
<u>Natriumlegirungen</u>	514	<u>Chlorwasserstoffsaures Paranicein</u>	—
<u>Natriumoxyd</u>	—	<u>Chlorwasserstoffsaures Paranicein - Platinchlorid</u>	—
<u>Natriumoxydhydrat</u> { s. d. Art. Natron	—	<u>Nichtmetalle i. e. Metalloide</u>	—
<u>Natriumsulfoxyd</u>	515	<u>Nicin</u>	—
<u>Natriumsulfohydrat</u>	—	<u>Nickel</u>	—
<u>Natriumsulfocyanür</u>	516	<u>Nickel; Bestimmung etc.</u>	548
<u>Natriumsulfuret</u>	517	<u>Nickelamalgam s. Amalgame</u>	—
<u>Natriumsuperoxyd</u>	518	<u>Nickelantimon</u>	553
<u>Natriumtelluriet</u>	519	<u>Nickelantimonglanz</u>	—
<u>Natrocalcit s. Gay - Lüssit</u>	—	<u>Nickelarsen</u>	554
<u>Natrolith</u>	—	<u>Nickelarsenglanz</u>	—
<u>Natron</u>	—	<u>Nickelblüthe</u>	555
<u>Natronalaun s. Alaun</u>	—	<u>Nickelbromür</u>	—
<u>Natronhydrat s. d. Art. Natron</u>	—	<u>Nickelbromür - Ammoniak</u>	—
<u>Natronlange s. d. Art. Natron</u>	—	<u>Nickelchlorür</u>	556
<u>Natronsalpeter s. Salpetersaures Natron</u>	—	<u>Nickelchlorür - Ammoniak</u>	—

	Seite		Seite
<u>Nickelchlorür-Ammoniak mit</u>		<u>Ninaphtas, Ninaphtes</u>	574
<u>salpetersaurem Nickeloxydul-</u>		<u>Niobium</u>	—
<u>ammoniak</u>	556	<u>Verbindungen des Niobiums</u>	575
<u>Nickelchlorür-Chlorammonium</u>	557	<u>Nitracrol s. Choloidinsäure Suppl.</u>	—
<u>Nickelcyanür</u>	—	<u>Nitran</u>	578
<u>Ammoniumnickelcyanür</u>	—	<u>Nitranide s. d. Art. Nitran.</u>	—
<u>Bariumnickelcyanür</u>	—	<u>Nitranidin syn. mit Xyloidin.</u>	—
<u>Kaliumnickelcyanür</u>	558	<u>Nitricum</u>	—
<u>Calciumnickelcyanür</u>	—	<u>Nitrile, Nitryle</u>	—
<u>Natriumnickelcyanür</u>	—	<u>Nitrobenzid s. Benzol.</u>	—
<u>Nickelerze</u>	—	<u>Nitrobenzinsäure s. Benzoësäure.</u>	—
<u>Nickelfluorür</u>	559	<u>Nitrobenzol, -phenylsäure, salicyl-</u>	—
<u>Kiesel-Nickelfluorür</u>	—	<u>säure etc.</u>	579
<u>Nickelglanz s. Nickelarsenglanz.</u>	—	<u>Nitrochloroniceinsäure</u>	580
<u>Nickeljodür</u>	—	<u>Nitrochloronicein</u>	—
<u>Nickelkies s. Kupfernickel.</u>	—	<u>Nitroferrocyanide, Nitroprusside</u>	—
<u>Nickelkobalt s. Legirungen.</u>	—	<u>Nitroferrocyanammonium</u>	584
<u>Nickelkupfer (s. Legirungen u.</u>	—	<u>Nitroferrocyanbaryum</u>	—
<u>Nickellegirungen) Neusilber</u>	—	<u>Nitroferrocyan Eisen</u>	—
<u>Nickelmulm s. Nickeloker u. Nickel-</u>	—	<u>Nitroferrocyankalium</u>	585
<u>schwärze.</u>	—	<u>Basisches Nitroferrocyanka-</u>	—
<u>Nickelocker</u>	560	<u>lium</u>	—
<u>Nickeloxyd</u>	—	<u>Nitroferrocyan calcium</u>	586
<u>Nickeloxydul</u>	561	<u>Nitroferrocyan kupfer</u>	—
<u>Nickeloxydulhydrat</u>	—	<u>Nitroferrocyan natrium</u>	—
<u>Nickelsalze; Nickeloxydulsalze</u>	562	<u>Nitroferrocyan silber</u>	587
<u>Nickelschwärze</u>	564	<u>Nitroferrocyan wasserstoff</u>	—
<u>Nickelspeise syn. mit Kobaltspeise</u>	—	<u>Nitroferrocyan zink</u>	—
<u>(s. d. Art.).</u>	—	<u>Nitrogenium i. e. Stickstoff.</u>	—
<u>Nickelspießglanz erz s. Nickelanti-</u>	—	<u>Nitrolin</u>	—
<u>monglanz.</u>	—	<u>Nitromarinsäure s. Pimarsäure.</u>	—
<u>Nickelsulfocyanür</u>	565	<u>Nitromesidin</u>	—
<u>Nickelsulfuret</u>	—	<u>Chlorwasserstoffsäures Nitro-</u>	—
a) <u>Nickelsub sulfuret; Halb-</u>	—	<u>mesidin</u>	588
<u>Schwefelnickel</u>	—	<u>Phosphorsäures Nitromesidin</u>	—
b) <u>Nickelsulfuret, Einfach-</u>	—	<u>Salpetersäures Nitromesidin</u>	589
<u>Schwefelnickel</u>	—	<u>Schwefelsäures Nitromesidin</u>	—
c) <u>Nickelpersulfuret, Zweifach-</u>	—	<u>Nitronaphtal</u>	—
<u>Schwefelnickel</u>	566	<u>Nitronaphtalas, Nitronaphtales</u>	—
<u>Nickelsuperoxyd</u>	—	<u>Nitronaphtaleinsäure</u>	—
<u>Nickelsuperoxydhydrat</u>	—	<u>Nitronaphtalen</u>	—
<u>Nickelwismuthglanz</u>	—	<u>Nitronaphtalesinsäure</u>	—
<u>Nicotianin</u>	567	<u>Nitronaphtalinsäure syn. mit Ni-</u>	—
<u>Nicotin</u>	568	<u>trophthalsäure.</u>	—
<u>Nicotinplatinchlorid</u>	570	<u>Nitronaphtylldithionsäure</u>	—
<u>Nicotinplatinchlorür</u>	—	<u>Nitroparanicein</u>	—
<u>Nicotinquecksilberchlorid</u>	—	<u>Nitrophenessäure, -phenissäure etc.</u>	—
<u>Nicotinquecksilberchlorid mit</u>	—	<u>s. unter Phenylsäure.</u>	—
<u>Quecksilbercyanid</u>	571	<u>Nitrophloretin, -phloretinsäure s.</u>	—
<u>Nicotinquecksilberjodid</u>	—	<u>Phlorizin u. Phloretin.</u>	—
<u>Chlorwasserstoffsäures Nicotin</u>	—	<u>Nitrophthalsäure s. Phtalsäure.</u>	—
<u>Essigsäures Nicotin</u>	—	<u>Nitroprusside s. Nitroferrocyanide.</u>	—
<u>Oxalsäures Nicotin</u>	—	<u>Nitrosalicyd s. Salicylige Säure.</u>	—
<u>Phosphorsäures Nicotin</u>	—	<u>Nitroschwefelsäure s. Schweflige</u>	—
<u>Schwefelsäures Nicotin</u>	—	<u>Säure.</u>	—
<u>Weinsäures Nicotin</u>	—	<u>Nitrosulnaphtesinsäure</u>	590
<u>Niederschlag s. Fällung.</u>	—	<u>Nitrum i. e. Salpeter.</u>	—
<u>Niederschlagsarbeit</u>	—	<u>Nitrum antimoniatum</u>	—
<u>Niello; Niellen</u>	—	<u>Nitrum cubicum, s. d. Art. Salpe-</u>	—
<u>Nierensteine s. Art. Concretionen.</u>	—	<u>tersäures Natron.</u>	—
<u>Nigellin</u>	572	<u>Nitrum fixum</u>	—
<u>Nigrin</u>	573	<u>Nitrum tabulatum</u>	—
<u>Nigrinsäure</u>	—	<u>Nomenclatur, chemische</u>	—
<u>Nihilum album</u>	574	<u>Namen der Elemente</u>	591

	Seite		Seite
Namen der anorganischen Verbindungen	596	Oelfett, i. e. Olein.	
I. Verbindungen erster Ordnung	—	Oelgas s. Gasbeleuchtung Bd. III. S. 357.	
II. Namen der Verbindungen zweiter Ordnung	602	Oelgas-Camphor	64
Namen der organischen Verbindungen	606	Oelsäure	—
I. Zusammengesetzte Radicale	607	Verwandlungen der Oelsäure	650
II. Theorie der Kerne	617	Oelsäure Salze	652
III. Einige besondere Gattungsnamen	620	Oelsaures Aethyloxyd	—
Amide	—	Oelsaures Ammoniak	—
Nitrile	621	Oelsaurer Baryt	—
Anilide	—	Oelsaures Bleioxyd	—
Camphene	—	Oelsaures Kali	—
Chromogene	—	Oelsaures Lipyloxyd	—
Nontronit	—	Oelsaures Natron	—
Norit	622	Oelsaures Silberoxyd	654
Norium	—	Oelschwefelsäure s. Oleinschwefelsäure.	
Nosean	623	Oelseife s. Seife.	
Nucin	—	Oelstoff s. Elain.	
Nuclein	—	Oelsüß, Oelzucker, syn. mit Glycerin s. d.	
Nussöl s. Bd. III. S. 94.	—	Oenanthäther s. Oenanthyligsaures Aethyloxyd.	
Nuttalit	—	Oenanthal	—
O.		Verbindungen des Oenanthals.	
Obergährung s. Gährung.		Zersetzungen des Oenanthals:	
Oberhefe s. Hefe und Gährung.		1) Durch Sauerstoff	656
Obsidian	624	2) Durch salpetersaures Silberoxyd	—
Obstäther	626	3) Durch Salpetersäure	—
Obstessig	—	4) Durch Chromsäure	657
Obstwein s. Most u. Wein.		5) Durch Chlor	—
Obstzucker s. Fruchtzucker u. Traubenzucker.		6) Durch Salzsäure	—
Ocher	627	7) Durch Kali	—
Ochran, syn. mit Bol.	—	8) Durch kaustischen Baryt	658
Ochroit	—	Oenanthalammoniak s. unter Oenanthal, Verbindungen.	
Ochroiterde s. Ceriumoxyd Bd. II. S. 115.		Oenanthaldehyd syn. mit Oenanthal.	
Ocoteaöl, Ocoteacamphor, syn. mit Lorbeeröl-Camphor.		Oenanthalhydrat s. Oenanthal S. 655.	
Ocubawachs	—	Oenanthin	—
Octoedrit s. Anatas.		Oenanthinharz	659
Odmyl	628	Oenanthol syn. mit Oenanthal.	
Schwefelodmyl	—	Oenanthyloxyd syn. mit Oenanthyloxyd.	
Verbindungen des Schwefelodmyls:		Oenanthsäure von Liebig u. Pelouze syn. mit Oenanthylige Säure.	
1) Mit Quecksilberchlorid		Oenanthsäure von Tilley syn. mit Oenanthylsäure.	
2) Mit Platinchlorid	629	Oenanthyl	
Odorin s. Thieröl.		Oenanthylaldehyd syn. mit Oenanthal.	
Oefen	—	Oenanthylalkohol	660
1) Tragbare Oefen	630	Oenanthylige Säure	—
2) Feststehende Oefen	634	Oenanthyligsaure Salze	662
Oel des ölbildenden Gases s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV. S. 553.		Oenanthyligsaures Aethyloxyd	—
Oelbad s. Bad.		Oenanthyligsaures Bleioxyd	663
Oelbildendes Gas s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV. S. 545.		Oenanthyligsaures Kali	—
Oelcamphor	637	Oenanthyligsaures Kupferoxyd	—
Oel	—	Oenanthyligsaures Natron	664
Firniss s. Firniss.		Oenanthyligsaures Silberoxyd	—
		Oenanthyloxyd s. Oenanthal S. 658.	
		Oenanthyloxydhydrat syn. mit Oenanthal (s. d.).	

	Seite		Seite
Oenanthylsäure	664	Ononin	700
Zersetzungen der Oenanthylsäure:		Onyx	701
1) Durch Phosphorchlorid	666	Oolith	—
2) Durch Elektrolyse	—	Oonin s. Albumin.	—
Oenanthylsaure Salze	—	Oosit	—
Oenanthylsaures Aethyloxyd	—	Opal	—
Oenanthylsaures Ammoniak	667	Opaleisenstein	702
Oenanthylsaurer Baryt	—	Opalin-Allophan	—
Oenanthylsaures Bleioxyd	—	Opaljaspis s. Opaleisenstein u. Opal.	—
Oenanthylsaures Kali	—	Opement s. Auripigment.	—
Oenanthylsaures Kupferoxyd	—	Opementküpe s. Indigküpe.	—
Oenanthylsaures Silberoxyd	—	Ophit s. Serpentin.	—
Oenanthylwasserstoff (I.)	—	Opiammon	—
Oenanthylwasserstoff (II.)	—	Teropiammon	704
Oenol von Berzelius syn. mit Mesitylen und Mesitylol.	—	Opian syn. mit Narcotin.	—
Oenometer	—	Opianin	—
Oenyl u. Verbindungen s. Mesityl u. Verbindungen.	—	Salzsaures Opianin - Platinchlorid	705
Oerstedt	668	Salzsaures Opianin - Quecksilberchlorid	—
Ofenbruch	669	Opiansäure	—
Offa	—	Verwandlungen der Opiansäure:	—
Oisanit	—	1) Durch Wärme	707
Okenit	—	2) Durch Chlor	—
Olanin s. Thieröl	—	3) Durch schweflige Säure	—
Oleon	670	4) Durch Schwefelwasserstoffgas	—
Olein	671	5) Durch Bleihyperoxyd u. Schwefelsäure	708
Oleinschwefelsäure	672	Saures hemipinsaures Aethyloxyd	709
Oleinsäure syn. mit Oelsäure.	—	Hemipinsaures Kali	—
Oleon	—	Neutrales hemipinsaures Kali	—
Oleophosphorsäure	—	Hemipinsaures Silberoxyd	—
Oleum jecoris Aselli i. e. Leberthran.	—	Opiansaure Salze	—
Oleylsäure syn. mit Oelsäure.	—	Opiansaures Aethyloxyd	—
Olibanumöl	673	Opiansaures Ammoniak	710
Olidinsäure s. Oelsäure.	—	Opiansaurer Baryt	—
Oligoklas	—	Opiansaures Bleioxyd	—
Oligonspath	685	Opiansaures Silberoxyd	—
Olinsäure syn. mit Oelsäure.	—	Opianschweflige Säure	—
Olivenerz	—	Opianschweflige Salze	711
Olivenkupfer	—	Opianschwefligsaurer Baryt	—
Olivenit s. Olivenerz.	—	Opianschwefligsaures Bleioxyd	—
Olivenmalachit	686	Opianyl	—
Olivenöl s. Fette Bd. III. S. 112.	—	Opianylwasserstoff	712
Olivenquarz.	—	Opium	—
Olivil	—	a) Türkisches Opium	713
Olivin (I.)	—	b) Aegyptisches Opium	714
Magnesia - Olivin	687	c) Persisches Opium	—
Eisen - Magnesia - Olivin	—	d) Ostindisches Opium	—
Kalk - Magnesia - Olivin	688	Opiumfett	722
Eisen - Olivin	—	Opiumharz	—
Eisen - Mangan - Olivin	689	Opiumsäure syn. mit Meconsäure.	—
Olivin (II.)	696	Opobalsam s. Balsam de Mecca.	—
Olivirutin	—	Opodeldok	723
Olivit	—	Opopanax	724
Omicmyloxyd	697	Orangenöl syn. mit Apfelsinenöl s. d. Suppl.	—
Chloromichmylsäure	698	Orangit	—
Nitrochloromichmyl	—	Orcein	725
Chloromichmyl	699	Orcin (I.)	728
Chloromichmylharz	—	Verwandlungen des Orcins:	—
Omphazit	—	1) Durch Sauerstoff	732
Onkosin	—		
Ononid	700		

	Seite		Seite
2) Durch Salpetersäure	732	Osmiumchloride	766
3) Durch Chlor	—	Osmiumchlorür	—
4) Durch Brom	733	Einfach-Chlorosmium	—
5) Durch unterchlorigsau- ren Kalk	—	Osmiumchlorür-Doppelsalze	—
6) Durch Chromsäure	—	Osmiumssequichlorid	767
7) Durch Kali oder Natron	—	Osmiumssequichlorür	—
8) Durch Ammoniak	—	Osmiumssequichlorid - Doppel- salze	—
9) Durch salpetersaures Silberoxyd	—	Osmiumchlorid	—
10) Durch Chlorgold	—	Zweifach-Chlorosmium	—
Orcin [U.]	—	Osmiumchlorid-Doppelsalze	768
Orcinzucker	735	Osmiumtrichlorid	—
Orcelin s. Orlean	—	Dreifach-Chlorosmium	—
Oreosolon	—	Osmium-Iridium	769
Organische Chemie	—	Osmium-Legirungen	—
Organische Analyse s. Analyse Suppl.	738	Osmiumoxyde	—
Origanöl	—	Osmiumoxydul	—
Orlean	739	Osmiumoxydulhydrat	770
Orleangelb	743	Osmiumssequioxyd	—
Orleanroth	—	Osmiumssequioxydul	—
Orseille	—	Osmiumssequioxyd - Ammoniak Osmiumoxyd	—
Orseilleroth s. Orcein	—	Osmiumoxyd, blaues	771
Orsellsinsäure ist syn. mit Orsellinsäure	—	Osmiumoxydhydrat	—
Orsellinsäure	749	Osmiumoxydul und Osmiumoxydul- hydrat s. Osmiumoxyde	—
Orsellsäuren	—	Osmiumsalmiak s. Osmiumchlorid- Doppelsalze unter Osmiumchlo- ride	—
Alpha-Orsellsäure	—	Osmiumsäuren	—
Alpha-orsellsaurer Baryt	751	Osmige Säuren	—
Orsellinsäure	—	Osmigsaurer Salze	—
Alpha-Orsellinsäure	—	Osmigsaurer Kali	—
Alpha-Orsellinsäures Aethyl- oxyd	752	Osmiumsäure	772
Alpha-Orsellinsaurer Baryt	—	Osmiumsaurer Salze	774
Beta-Orsellsäure	—	Osmiumsaurer Ammoniak	—
Beta-Orsellsaurer Baryt	753	Osmiumsaurer Kali	—
Beta Orsellinsäure	—	Osmiumsaurer Kalk	—
Orthit	—	Osmiumsalze	—
Orthoklas	757	Osmiumssequichlorid s. Osmiumchlo- ride	—
Orthrin	—	Osmiumssequioxyd } s. Osmium- Osmiumssequioxydul } oxyde	775
Oryctochemie	—	Osmiumsulfurete	—
Osman-Osmiumsäure	—	Osmiumtrichlorid s. Osmiumchloride	—
Osman-Osmiumsaurer Salze	758	Osteolith	—
Osman-osmiumsaurer Ammo- niak	—	Ostranit	—
Osman-osmiumsaurer Baryt	—	Othyl	776
Osman-osmiumsaurer Bleioxyd	—	Ottrelit	—
Osman-osmiumsaurer Kali	—	Oxaläther s. Oxalsäures Aethyloxyd	—
Osman-osmiumsaurer Natron	759	Oxamid syn. mit Oxamid	—
Osman-osmiumsaurer Queck- silberoxyd	—	Oxalamylsäure s. saures oxalsäures Amlyoxyd	—
Osman-osmiumsaurer Queck- silberoxydul	—	Oxalessigsäure	—
Osman-osmiumsaurer Silber- oxyd	—	Oxalit s. Humboldtii	—
Osman-osmiumsaurer Zink- oxyd-Ammoniak	—	Oxalium, Sauerkleesalz syn. mit dop- pelt-oxalsaurem Kali (s. d. Art.)	—
Osmazom	—	Oxaldehyd syn. mit Oxaldehyd saures Methyloxyd-Aethyloxyd (s. unter Oxalsäure Salze	777
Osmelith	760	Oxalsäure	—
Osmige Säure s. Osmiumsäuren	—	Verwandlungen der Oxalsäure: 1) Durch Wärme	780
Osmium	—	2) Durch Sauerstoff	—
Osmium; Bestimmung etc.	762		
Osmiumamalgam s. Osmium-Legi- rungen	—		
Osmiumbioxyd s. Osmiumoxyde	—		

	Seite		Seite
3) Durch Salpetersäure	780	<u>Oxalsäure Beryllerde</u>	788
4) Durch Schwefelsäure	—	<u>Oxalsaures Bleioxyd:</u>	
5) Durch Phosphorsäure	—	<u>Neutrales Salz</u>	—
6) Durch Chlor	—	<u>Basisches Salz</u>	789
7) Durch unterchlorige Säure	—	<u>Oxalsaures Bleioxyd mit salpe-</u>	
8) Durch Brom	—	saurem Bleioxyd:	
9) Durch wässerige Jod-		<u>Neutrales Salz</u>	—
säure u. Ueberjodsäure	781	<u>Basisches Salz</u>	—
10) Durch Kalium und Na-		<u>Oxalsaures Cadmiumoxyd</u>	—
trium	—	<u>Oxalsaures Ceroxydul</u>	—
11) Durch Kalihydrat oder		<u>Oxalsaures Chromoxyd</u>	—
Barythydrat	—	<u>Oxalsaures Chromoxyd-Ammo-</u>	
12) Durch Baryt	—	niak:	
13) Durch die Hyperoxyde		<u>Roths Salz</u>	790
von Mangan, Blei	—	<u>Blaues Salz</u>	—
14) Durch Chromsäure und		<u>Oxalsaures Chromoxyd-Baryt</u>	—
Vanadsäure	—	<u>Oxalsaures Chromoxyd-Blei-</u>	
15) Durch Quecksilberchlorid		oxyd	—
rid	—	<u>Oxalsaures Chromoxyd-Kali:</u>	
16) Durch Goldchlorid	—	<u>Roths Salz</u>	791
17) Durch Platinchlorid und		<u>Blaues Salz</u>	—
Platinoxid	—	<u>Oxalsaures Chromoxyd-Kalk:</u>	
18) Durch Iridiumsalmiak	—	<u>Roths Salz</u>	792
19) Durch Gährung	—	<u>Blaues Salz</u>	—
<u>Oxalsäure Salze</u>	—	<u>Oxalsaures Chromoxyd-Magnesia</u>	—
<u>Oxalsaures Aethyloxyd</u>	782	<u>Oxalsaures Chromoxyd-Natron:</u>	
Fünffach-gechlortes oxalsaures		<u>Blaues Salz</u>	793
Aethyloxyd	784	<u>Roths Salz</u>	—
Verwandlungen des fünffach		<u>Oxalsaures Chromoxyd-Silber-</u>	
gechlorten oxalsauren Aethyl-		oxyd	—
oxyds:		<u>Oxalsaures Chromoxyd-Stron-</u>	
1) Durch Wärme	—	tian	—
2) Durch Wasser	—	<u>Oxalsaures Eisenoxyd</u>	—
3) Durch Alkohol	—	<u>Oxalsaures Eisenoxyd-Ammo-</u>	
Wasserfreie Chlorätheroxal-		niak	—
säure	785	<u>Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt</u>	—
4) Durch Holzgeist, Ace-		<u>Oxalsaures Eisenoxyd-Kali</u>	794
ton, Fuselöl und Ter-		<u>Oxalsaures Eisenoxyd-Kalk</u>	—
pentinöl	—	<u>Oxalsaures Eisenoxyd-Natron</u>	—
5) Durch Ammoniakgas	—	<u>Oxalsaures Eisenoxyd-Strontian</u>	—
Chloroxamethan	—	<u>Oxalsaures Eisenoxydul</u>	—
Chlorätheroxalsäure	786	<u>Oxalsaures Kali:</u>	
Chlorätheroxalsaures Ammo-		<u>Neutrales Salz</u>	—
niak	—	<u>Saures Salz</u>	795
6) Durch flüssiges Ammo-		<u>Vierfach saures Salz</u>	—
niak	—	<u>Oxalsaurer Kalk</u>	796
7) Durch fixe Alkalien	—	<u>Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium</u>	797
<u>Saures oxalsaures Aethyloxyd</u>		<u>Oxalsaures Kobaltoxydul</u>	—
<u>syn. mit Aetheroxalsäure (s.</u>		<u>Oxalsaures Kobaltoxydul-Am-</u>	
<u>Bd. I, S. 122.)</u>		moniak	—
<u>Oxalsaures Ammoniak:</u>		<u>Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali</u>	—
a) <u>Neutrales Salz</u>	787	<u>Oxalsaures Kobaltoxyd</u>	—
b) <u>Zweifach saures Salz</u>	—	<u>Oxalsaures Kobaltoxyd-Oxydul</u>	798
c) <u>Vierfach saures Salz</u>	—	<u>Oxalsaures Kupferoxyd</u>	—
<u>Oxalsaures Amyloxyd</u>	—	<u>Oxalsaures Kupferoxyd mit Am-</u>	
<u>Saures oxalsaures Amyloxyd:</u>		moniak	799
<u>Amyloxalsäure s. Amyloxyd-</u>		<u>Oxalsaures Kupferoxyd-Am-</u>	
<u>oxalsäure Suppl. S. 176.</u>		moniak	—
<u>Oxalsaures Antimonoxyd</u>	788	<u>Oxalsaures Kupferoxyd-Kali</u>	—
<u>Oxalsaures Antimonoxyd-Kali</u>	—	<u>Oxalsaures Kupferoxyd-Natron</u>	—
<u>Oxalsaurer Baryt:</u>		<u>Oxalsaures Lanthanoxyd</u>	800
<u>Neutrales Salz</u>	—	<u>Oxalsaures Lithon.</u>	—
<u>Saures Salz</u>	—	<u>Oxalsäure Magnesia</u>	—
		<u>Oxalsäure Magnesia-Ammoniak</u>	—

	Seite		Seite
<u>Oxalsaure Magnesia - Kali</u>	800	<u>Oxalsaures Uranoxyd-Kali</u>	806
<u>Oxalsaures Manganoxyd</u>	—	<u>Oxalsaures Uranoxydul</u>	—
<u>Oxalsaures Manganoxydul</u>	—	<u>Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak</u>	—
<u>Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak</u>	801	<u>Oxalsaures Uranoxydul-Kali</u>	—
<u>Oxalsaures Manganoxydul-Kali</u>	—	<u>Oxalsaures Vanadoxyd</u>	—
<u>Oxalsaures Methyloxyd</u>	—	<u>Oxalsaures Vanadoxyd-Kali</u>	—
<u>Zersetzung des oxalsauren Methyloxyds:</u>		<u>Oxalsaure Vanadsäure</u>	—
1) Durch Wasser	—	<u>Oxalsaures Wismuthoxyd</u>	810
2) Durch Alkalien	—	<u>Oxalsaure Yttererde</u>	—
3) Durch Ammoniak	—	<u>Oxalsaure Yttererde-Kali</u>	—
4) Durch Chlorgas	—	<u>Oxalsaures Zinkoxyd</u>	—
<u>Oxalsaures Bichlormethyloxyd</u>	802	<u>Oxalsaures Zinkoxyd - Ammoniak</u>	—
<u>Oxalsaures Trichlormethyloxyd</u>	—	<u>Oxalsaures Zinkoxyd-Kali</u>	—
<u>Zersetzungen des oxalsauren Trichlormethyloxyds:</u>		<u>Zinnoxid</u>	811
1) Durch Wärme	—	<u>Oxalsaures Zinnoxidul</u>	—
2) Durch fixe Alkalien	—	<u>Oxalsaure Zirkonerde</u>	—
3) Durch Ammoniak	803	<u>Oxalsäure, Bestimmung derselben u. Trennung von anderen Säuren</u>	—
4) Durch Anilin u. Nicotin	—	<u>Oxalsalpetersäure s. unter Oxalsäure: Zersetzung durch Salpetersäure.</u>	—
5) Durch Aceton u. durch Aether	—	<u>Oxaluranilid s. Anilide Suppl.</u>	—
6) Durch Alkohol	—	<u>Oxalursäure</u>	815
7) Durch Holzgeist	—	<u>Oxalursäures Ammoniak</u>	816
8) Durch Amylalkohol	—	<u>Oxalursaurer Kalk</u>	—
<u>Oxalsaures Methyloxyd-Aethyl-oxyd</u>	—	<u>Oxalursäures Silberoxyd</u>	817
<u>Oxalsaures Molybdänoxyd</u>	804	<u>Oxalvinomethylid s. Oxalsäure Salze.</u>	—
<u>Oxalsaures Molybdänoxydul</u>	—	<u>Oxalweinsäure syn. mit Aetheroxalsäure, s. saures oxalsaures Aethyl-oxyd.</u>	—
<u>Oxalsaure Molybdänsäure</u>	—	<u>Oxalyl</u>	—
<u>Oxalsaures Natron</u>	—	<u>Oxanielanil syn. mit Melanoxyd s. Anilin Suppl.</u>	—
<u>Saures Salz</u>	805	<u>Oxamethan oder Aetheroxamid (Bd. I, S. 123.)</u>	—
<u>Oxalsaures Natron-Kali</u>	—	<u>Oxamethylan syn. mit Oxaminsaurem Methyloxyd s. d. Art. unter Oxaminsäure Salze.</u>	—
<u>Oxalsaures Nickeloxxydul</u>	—	<u>Oxamid</u>	—
<u>Oxalsaures Nickeloxxydul - Ammoniak</u>	—	<u>Zersetzungen des Oxamids:</u>	—
<u>Oxalsaures Nickeloxxydul-Kali</u>	—	1) Durch Wärme	818
<u>Oxalsaures Palladiumoxydul</u>	—	2) Durch Salpetersäure	819
<u>Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniak</u>	—	3) Durch Schwefelsäure	—
<u>Oxalsaures Platinoxid</u>	806	4) Durch Chlor	—
<u>Oxalsaures Platinoxidul</u>	—	5) Durch verdünnte Säuren	—
<u>Oxalsaures Quecksilberoxyd</u>	—	6) Durch Kalium	—
<u>Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak</u>	—	7) Durch Alkalien	—
<u>Oxalsaures Quecksilberoxydul</u>	—	8) Durch Wasser	—
<u>Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali</u>	—	<u>Oxaminsäure</u>	820
<u>Oxalsaures Silberoxyd</u>	807	<u>Oxaminsäure Salze</u>	—
<u>Oxalsaures Silberoxyd-Kali</u>	—	<u>Oxaminsäures Aethyloxyd</u>	821
<u>Oxalsaurer Strontian</u>	—	<u>Oxaminsäures Ammoniak</u>	—
<u>Oxalsaure Tantalsäure</u>	—	<u>Oxaminsäures Amyloxyd</u>	—
<u>Oxalsaures Telluroxyd</u>	—	<u>Oxaminsaurer Baryt</u>	—
<u>Oxalsaure Thonerde</u>	—	<u>Oxaminsaurer Kalk</u>	—
<u>Oxalsaure Thonerde-Baryt</u>	—	<u>Oxaminsäures Methyloxyd</u>	—
<u>Oxalsaure Thonerde-Kali</u>	—	<u>Oxaminsäures Silberoxyd</u>	—
<u>Oxalsaure Thonerde-Natron</u>	808	<u>Oxamylan syn. mit Oxaminsaurem Amyloxyd s. Oxaminsäure Salze.</u>	—
<u>Oxalsaure Thonerde-Strontian</u>	—	<u>Oxanilamid</u>	—
<u>Oxalsaure Thonerde</u>	—	<u>Oxanilid</u>	—
<u>Oxalsaure Titansäure</u>	—	<u>Oxanilid-Oxamid</u> } s. Anilide Suppl.	—
<u>Oxalsaures Uranoxyd</u>	—		
<u>Oxalsaures Uranoxyd - Ammoniak</u>	—		

	Seite		Seite
Oxanilinsäure s. Anilidsäuren Supplement.		Oxypikrinsaures Ammoniak:	
Oxatyl	822	Neutrales Salz	831
Oximid syn. mit Cyanmelid (s. d. Art. Bd. II. S. 382.)		Saures Salz	—
Oxurinsäure	—	Oxypikrinsaures Baryt	—
Oxyacanthin	—	Oxypikrinsaures Bleioxyd	—
Oxychlorcarbonäther i. e. Chlorkohlenoxydäther.		Oxypikrinsaures Cadmiumoxyd	832
Oxychloride	823	Oxypikrinsaures Eisenoxyd	—
Oxychlorinsäure i. e. Ueberchlor-säure.		Oxypikrinsaures Eisenoxydul	—
Oxychlorkohlensäure s. Chlorkohlensäure.		Oxypikrinsaures Kali:	
Oxychlornaphtalenose } s. Naphtalin.		Neutrales Salz	—
Oxychlornaphtalose }		Saures Salz	—
Oxychlorsäure i. e. Ueberchlor-säure.		Oxypikrinsaures Kalk	—
Oxyd, Oxydul s. Oxyde.		Oxypikrinsaures Kobaltoxydul	—
Oxydation	—	Oxypikrinsaures Kobaltoxydul-Kali	—
Oxyde	824	Oxypikrinsaures Kupferoxyd	—
Oxydoid	826	Oxypikrinsaures Kupferoxyd-ammoniak	833
Oxygen i. e. Sauerstoff.		Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali	—
Oxygenoide	—	Oxypikrinsaure Magnesia	—
Oxyjodinsäure i. e. Jodsäure oder Ueberjodsäure.		Oxypikrinsaures Manganoxydul	—
Oxykrensäure s. Humus.		Oxypikrinsaures Natron	—
Oxylisation	—	Oxypikrinsaures Nickeloxxydul	—
Oxylizarinsäure s. Krapp Bd. IV. S. 598.		Oxypikrinsaures Nickeloxxydul-Kali	834
Oxylise	827	Oxypikrinsaures Silberoxyd	—
Oxymorphin	—	Oxypikrinsaures Strontian	—
Oxypeucedanin s. Peucedanin.		Oxypikrinsaures Zinkoxyd	—
Oxyphensäure syn. mit Pyromoringerbsäure s. Moringerbsäure.		Oxyprotein	—
Oxyphosphyrinsäure	—	Oxyrrhophon	—
Oxypikrinsäure	—	Oxysulfurete	835
Oxypikrinsaure Salze	830	Oxysulphoschwefelsäure i. e. Unterschweiflige Säure.	
		Oxysylvinsäure	—
		Ozokerit s. Braunkohlenkamphor u. Harze- Fossile.	
		Ozon	—

V e r b e s s e r u n g e n .

Seite 301,	Zeile 23	von oben	lies erfüllen	statt ausfüllen.
" 301,	" 9	" unten	" durchsinken	statt hindurchsickern.
" 302,	" 19	" oben	" denn	statt indem.
" 302,	" 21	" "	" und nimmt	deshalb an statt und des-
				halb annimmt.
" 302,	" 23	" "	" von der Erdoberfläche	andringt,
			durchdrungen werden	statt von der
			oberen Erdoberfläche	andringt, durch-
			brochen werden.	
" 303,	" 12	" "	" das Ausfließen	statt die Ausfließun-
			gen.	
" 303,	" 4	" unten	" physikalischer	statt physiologischer.

Handwörterbuch der
reinen und angewandten
chemie

H35
v.5

M167591

QD5
H35
v.5

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

